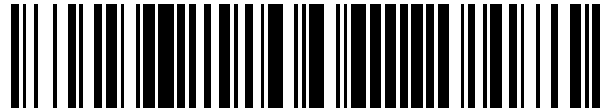


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 496 967**

51 Int. Cl.:

C09B 67/20 (2006.01)

C09B 69/10 (2006.01)

C09D 11/00 (2014.01)

C09B 67/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2006 E 06777431 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.08.2014 EP 1904582**

54 Título: **Dispersiones de pigmento que contienen dispersantes poliméricos que comprenden grupos cromóforos pendientes**

30 Prioridad:

14.07.2005 EP 05106455

31.08.2005 US 713002 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

22.09.2014

73 Titular/es:

AGFA GRAPHICS N.V. (100.0%)

SEPTESTAAT 27

2640 MORTSEL, BE

72 Inventor/es:

JAUNKY, WOJCIECH;

DEROOVER, GEERT;

LOCCUFIER, JOHAN y

GROENENDAAL, LAMBERTUS

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 496 967 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispersiones de pigmento que contienen dispersantes poliméricos que comprenden grupos cromóforos pendientes.

5 **Campo de la invención**

La presente invención hace referencia a dispersiones de pigmento estables y tintas de inyección pigmentadas que contienen pigmentos de color estabilizados mediante dispersantes poliméricos que comprenden grupos cromóforos pendientes que presentan una similitud estructural con el pigmento de color.

10

Antecedentes de la invención

Las dispersiones de pigmento se preparan usando un dispersante. Un dispersante es una sustancia que fomenta la formación y estabilización de una dispersión de partículas de pigmentos en un medio de dispersión. Los dispersantes son generalmente materiales tensoactivos que presentan una estructura aniónica, catiónica o no iónica. La presencia de un dispersante reduce sustancialmente la energía de dispersión necesaria. Las partículas de pigmentos dispersas pueden tender a reaglomerarse tras la dispersión como consecuencia de las fuerzas de atracción mutua. Además, la utilización de dispersantes contrarresta esta tendencia a la reaglomeración de las partículas de pigmentos.

15

20

El dispersante debe cumplir requisitos particularmente exigentes cuando se usa para tintas de inyección. Una dispersión inadecuada se manifiesta en forma de aumentos de viscosidad en sistemas líquidos, pérdidas de brillo y/o cambios de matiz. Además, es necesaria una dispersión particularmente buena de las partículas pigmentarias para garantizar un paso fluido de las partículas pigmentarias a través de las boquillas del cabezal de impresión, que apenas suelen tener unos cuantos micrómetros de diámetro. Además, en los períodos de espera de la impresora, debe evitarse la aglomeración de las partículas pigmentarias y la obstrucción de las boquillas de la impresora asociada con ella.

25

Los dispersantes poliméricos contienen en una parte de la molécula grupos denominados de anclaje que se adsorben a los pigmentos que van a dispersarse. En una parte espacialmente separada de la molécula, los dispersantes poliméricos tienen cadenas poliméricas sobresalientes mediante las cuales las partículas de pigmento se vuelven compatibles con el medio de dispersión y, al hacerlo, estabilizan las partículas de pigmento en el medio de dispersión.

30

Las propiedades de los dispersantes poliméricos dependen tanto de la naturaleza de los monómeros como de su distribución en el polímero. Los dispersantes poliméricos obtenidos a partir de monómeros polimerizados aleatoriamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB) o de monómeros polimerizados según un ordenamiento alternado (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABABABAB) suelen dar lugar a una estabilidad de dispersión deficiente. Al utilizar dispersantes basados en copolímeros de injerto y copolímeros de bloque se logró mejorar la estabilidad de dispersión.

35

Los dispersantes basados en copolímeros de injerto contienen una cadena principal polimérica con cadenas laterales unidas a la cadena principal. En el documento **CA 2157361** (DU PONT) se divulgan dispersiones de pigmento obtenidas a partir del uso de un dispersante basado en un copolímero de injerto con una cadena principal polimérica hidrófoba y cadenas laterales hidrófilas.

40

Los dispersantes basados en copolímeros de bloque que contienen bloques hidrófobos e hidrófilos se han descrito en numerosas patentes de tintas de inyección. En el documento **US 5859113** (DU PONT) se divulga un dispersante de copolímero de bloque AB con un segmento A polimérico de monómeros de (met)acrilato de glicidilo polimerizado reaccionados con un ácido aromático o alifático carboxílico y un segmento B polimérico de monómeros de met(acrilato) de alquilo polimerizados con 1-12 átomos de carbono en el grupo alquilo, monómeros de met(acrilato) de hidroxi alquilo.

45

En el diseño de los dispersantes poliméricos para tintas de inyección acuosas, los grupos de anclaje mencionados anteriormente, que se adsorben sobre los pigmentos que se van a dispersar, son generalmente grupos hidrófobos que presentan una afinidad con la superficie del pigmento.

50

El documento **EP 0763580 A** (TOYO INK) divulga un agente de dispersión de pigmento de tipo acuoso que tiene una parte con una alta afinidad con un pigmento y que tiene al menos un tipo seleccionado del grupo consistente en un colorante orgánico, antraquinona y acridona solamente en un extremo terminal o en ambos extremos terminales de al menos un polímero acuoso seleccionado del grupo que contiene un polímero de uretano lineal acuoso y un polímero acrílico lineal acuoso. El documento **EP 0763378 A** (TOYO INK) divulga agentes de dispersión de pigmento similares para dispersiones de pigmento no acuosas.

55

60

El documento **US 5420187** (TOYO INK) divulga un agente de dispersión de pigmento obtenido por polimerización de un monómero polimerizable por adición que tiene un grupo funcional ácido y otro monómero polimerizable por adición en presencia de un iniciador de polimerización, siendo el iniciador de polimerización un producto de diazotización preparado por diazotización de al menos un compuesto seleccionado de entre el grupo consistente en un derivado de antraquinona que tiene un grupo amino aromático, un derivado de acridona que tiene un grupo amino aromático y un tinte orgánico que tiene un grupo amino aromático. En este agente de dispersión de pigmento, el colorante se localiza

65

en la propia cadena principal polimérica.

5 En el documento **WO 2005/056692** (SUN CHEMICAL) se dan a conocer dispersiones de pigmento de baja viscosidad que contienen un dispersante coloreado polimérico que tiene la estructura $A-(B-X)_n$, en la que A es un cromóforo orgánico, B es un grupo funcional enlazado covalentemente, X es un hidrocarburo polimérico $C_{50}-C_{200}$ lineal o ramificado y enlazado covalentemente y n es un número entero del 1 al 4.

10 En el documento **US 4664709** (HOECHST) se divulgan agentes de dispersión de azoacilacetamida para los pigmentos azoicos y las composiciones de pigmento azoico preparadas con ellos.

15 En el documento **US 2004/194665** (TOYO INK) se dan a conocer preparaciones de pigmento en las cuales se usan derivados de perileno como dispersantes de pigmento.

20 En el documento **WO 2005/056693** (SUN CHEMICAL) se dan a conocer composiciones de tinta de impresión que contienen un dispersante polimérico preparado haciendo reaccionar una amina de polioxialqueno con anhídrido 1,2,4-bencenotricarboxílico.

25 El documento **US 2003044707** (TOYO INK) divulga un agente de dispersión para un pigmento que comprende un compuesto específico que tiene una estructura en la que un esqueleto molecular de tipo ftalocianina que es adsorbible sobre el pigmento y una unidad oligomérica o unidad polimérica que evita la reaglomeración del pigmento para producir el efecto de dispersión se unen covalentemente, y que tiene una afinidad con un medio o un disolvente.

30 La práctica actual es incorporar la estructura química exacta o casi exacta del pigmento de color como grupo de anclaje en el agente de dispersión polimérico para asegurar la máxima afinidad con el pigmento de color. En consecuencia, cada pigmento tiene su propio dispersante polimérico a medida. En la práctica, esto requiere mantener un inventario de diferentes dispersantes poliméricos para producir una gama completa de conjuntos de tintas de inyección de color. La tinta cian con ftalocianina de cobre como pigmento es una rara excepción, en el sentido de que todas las propiedades deseadas se combinan en el mismo pigmento. Sin embargo, los pigmentos amarillos deben seleccionarse a partir de las propiedades más importantes en su aplicación de tinta de inyección. Por ejemplo, algunos pigmentos amarillos se seleccionan por su estabilidad frente a la luz, mientras que otros se seleccionan para obtener imágenes que tienen una elevada resistencia del color. Mantener tal inventario de diferentes tipos de dispersantes poliméricos conlleva cargas económicas asociadas con los requisitos adicionales de almacenamiento y logística, al mismo tiempo que aumenta la posibilidad de utilizar el dispersante polimérico "equivocado" para la producción de una tinta de inyección en concreto. Otro problema es que la baja solubilidad del pigmento suele complicar la síntesis de dichos dispersantes poliméricos.

35 Para una calidad de imagen consistente, la tinta de inyección requiere una estabilidad de dispersión que permita soportar altas temperaturas (por encima de 60°C) durante el transporte de la tinta hasta los usuarios y tolerar cambios en el medio de dispersión de la tinta de inyección durante su utilización, como por ejemplo la evaporación del disolvente y el aumento de concentraciones de humectantes, penetrantes y otros aditivos.

40 Por lo tanto, es altamente deseable poder fabricar una gama de tintas pigmentadas estables para inyección de tinta usando un solo dispersante polimérico obtenido mediante síntesis simple.

45 Objetos de la presente invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar tintas de inyección usando un dispersante polimérico obtenido mediante síntesis sencilla y adecuado para distintos pigmentos de color.

50 Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar tintas de inyección que presenten una alta estabilidad de dispersión.

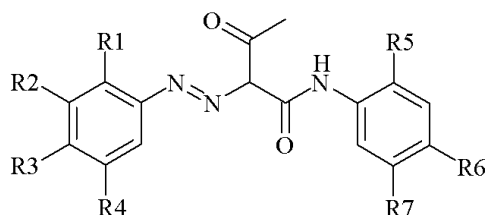
Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar tintas de inyección que generen imágenes de gran calidad y con una alta densidad óptica.

55 La siguiente descripción revelará otros objetos adicionales de la invención.

Resumen de la presente invención

60 Sorprendentemente se ha descubierto que las tintas de inyección con una densidad óptica elevada y una alta estabilidad se obtuvieron usando un dispersante polimérico de color en el que el grupo cromóforo pendiente presentaba una similitud estructural con el pigmento de color, pero con un tamaño inferior al tamaño del pigmento de color.

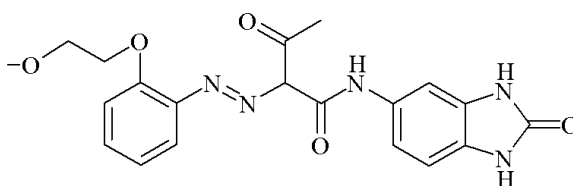
Los objetos de la presente invención se han realizado utilizando una dispersión de pigmento que comprende un pigmento de color que corresponde a la Fórmula (I)



Fórmula (I)

en la que

- 5 R1 se selecciona del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, -CF₃, -COOH y -COOCH₃ y



R2, R4 y R5 se seleccionan independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, -CF₃, -COOH y -COOCH₃,

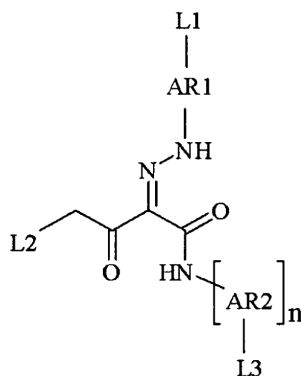
- 10 R3 se selecciona del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, -CF₃, -COOH, -COOCH₃, -SO₂NH-C₆H₅, -CONH-C₆H₅, -CONH-C₆H₅-CONH₂ y -CONH₂,

R6 y R7 se seleccionan independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, -CF₃, -COOH y -COOCH₃, o R6 y R7 representan los átomos necesarios para formar un anillo de imidazolona,

- 15 y un dispersante polimérico que comprende más de un grupo cromóforo pendiente que está enlazado de manera covalente, a través de un grupo de enlace, a la cadena principal polimérica del dispersante polimérico y que tiene un peso molecular inferior a 95% del peso molecular del pigmento de color,

- 20 en el que el término "grupo cromóforo pendiente" hace referencia a un grupo cromóforo que aparece como un grupo lateral con respecto a la cadena principal polimérica y no como un grupo en la propia cadena principal polimérica o que aparece únicamente como un grupo final de la cadena principal polimérica, y

en el que el grupo cromóforo pendiente corresponde a la Fórmula (II):



25

Fórmula (II)

en la que

- 30 uno de L1, L2 o L3 es el grupo de enlace y se selecciona del grupo que consta de un grupo alifático, un grupo alifático sustituido, un grupo alifático insaturado y un grupo alifático insaturado sustituido,

L1, L2 y/o L3, en caso de no representar el grupo de enlace, se seleccionan independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenoilo, un grupo alcoxi, un grupo ácido carboxílico, un grupo éster, un grupo acilo, un grupo nitro y un átomo de halógeno,

AR1 y AR2 representan un grupo aromático, y

n representa el número entero 0 ó 1.

Divulgación de la presente invención

5 Definiciones

El término "colorante", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a tintes y pigmentos.

10 El término "tinte", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un colorante que tiene una solubilidad de 10 mg/l o superior en el medio en el que se aplica y en las condiciones ambientales correspondientes.

15 El término "pigmento" se define en DIN 55943, incorporado al presente documento como referencia, como un agente colorante que es prácticamente insoluble en el medio de aplicación en las condiciones ambientales correspondientes, teniendo por lo tanto una solubilidad inferior a 10 mg/l en este medio.

20 El término "grupo cromóforo", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un grupo con un máximo de absorción de entre 300 nm y 2000 nm.

El término "grupo cromóforo pendiente", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un grupo cromóforo que aparece como un grupo lateral con respecto a la cadena principal polimérica y no como un grupo en la propia cadena principal polimérica o que aparece únicamente como un grupo final de la cadena principal polimérica.

25 El término "C.I." se utiliza en la presente solicitud como una abreviatura de *Colour Index* (Índice de Color).

30 El término "radiación actínica", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a la radiación electromagnética capaz de iniciar reacciones fotoquímicas.

El término "GP" se utiliza en la descripción de la presente solicitud como abreviatura de grado de polimerización, es decir, el número de unidades estructurales (monómeros) en la molécula polimérica media.

35 El término "PD" se utiliza en la presente solicitud como una abreviatura de polidispersidad de un polímero.

El término "dispersión", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a una mezcla íntima de al menos dos sustancias, una de las cuales - denominada etapa dispersa o coloide - se encuentra distribuida uniformemente en un estado muy finamente dividido a través de la segunda sustancia, llamada medio de dispersión.

40 El término "dispersante polimérico", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a una sustancia que fomenta la formación y estabilización de la dispersión de una sustancia en el medio de dispersión.

45 El término "copolímero", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a una macromolécula en la que dos o más especies distintas de monómeros se incorporan a una cadena de polímeros.

El término "copolímero de bloque", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un copolímero en el que los monómeros aparecen en secuencias alternas relativamente largas en una cadena.

50 El término "factor de separación espectral", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia al valor obtenido calculando la proporción de la absorbancia máxima A_{\max} (medida en una longitud de onda λ_{\max}) sobre la absorbancia de referencia A_{ref} (determinada en una longitud de onda superior λ_{ref}).

55 La abreviatura "SSF" (siglas en inglés), tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia al factor de separación espectral.

El término "alquilo" hace referencia a todas las variantes posibles de cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo, es decir, de tres átomos de carbono: n-propilo e isopropilo, de cuatro átomos de carbono: n-butilo, isobutilo y tercbutilo, de cinco átomos de carbono: n-pentilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo y 2-metilbutilo, etc.

60 El término "grupo acilo" hace referencia a los grupos $-(C=O)$ -arilo y $-(C=O)$ -alquilo.

El término "grupo alifático" hace referencia a los grupos hidrocarburo de cadena lineal, de cadena ramificada y alicíclicos saturados.

65 El término "grupo alifático insaturado" hace referencia a los grupos hidrocarburo de cadena lineal, de cadena ramificada y alicíclicos que contienen al menos un doble o triple enlace.

El término "grupo aromático", tal y como se utiliza en la descripción de la presente invención, hace referencia a un ensamblaje de átomos de carbono conjugados cíclicos que se caracterizan por presentar grandes energías de resonancia, por ejemplo de benceno, naftaleno y antraceno.

El término "grupo hidrocarburo alicíclico" hace referencia a un ensamblaje de átomos de carbono cíclicos que no forman un grupo aromático, por ejemplo ciclohexano.

El término "grupo heteroaromático" hace referencia a un grupo aromático en el que al menos uno de los átomos de carbono conjugados cíclicos se sustituye por un átomo distinto del carbono, como por ejemplo un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre, un átomo de fósforo, un átomo de selenio o un átomo de telurio.

El término "grupo heterocíclico" hace referencia a un grupo hidrocarburo alicíclico en el que al menos uno de los átomos de carbono cíclicos se sustituye por un átomo de oxígeno, un átomo de nitrógeno, un átomo de fósforo, un átomo de silicio, un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de telurio.

Tinta de inyección pigmentada

La tinta de inyección pigmentada de la presente invención contiene al menos tres componentes: (i) un pigmento de color, (ii) un dispersante polimérico y (iii) un medio de dispersión.

La tinta de inyección pigmentada de la presente invención puede contener adicionalmente al menos un tensioactivo.

La tinta de inyección pigmentada de la presente invención puede contener adicionalmente al menos un biocida.

La tinta de inyección pigmentada de la presente invención puede contener adicionalmente al menos un humectante y/o un penetrante.

La tinta de inyección pigmentada de la presente invención puede contener adicionalmente al menos un regulador de pH.

La tinta de inyección pigmentada de la presente invención puede contener al menos un humectante para prevenir la obstrucción de la boquilla gracias a su capacidad para disminuir la velocidad de evaporación de la tinta.

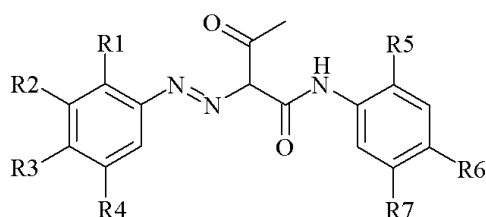
La viscosidad de la tinta de inyección pigmentada de la presente invención es preferiblemente inferior a 100 mPa.s, más preferiblemente inferior a 30 mPa.s y lo más preferiblemente inferior a 15 mPa.s a una velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} y a una temperatura de entre 20 y 110 °C.

La tinta de inyección pigmentada de la presente invención es preferiblemente una tinta de inyección pigmentada acuosa, una tinta de inyección pigmentada basada en un disolvente o una tinta de inyección pigmentada basada en un aceite.

La tinta de inyección pigmentada de la presente invención puede ser curable y puede contener monómeros, oligómeros y/o prepolímeros que posean diferentes grados de funcionalidad. Puede utilizarse una mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros o prepolímeros monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y/o de funcionalidades más elevadas. El iniciador típicamente inicia la reacción de polimerización. La tinta de inyección pigmentada curable puede incluir un catalizador denominado iniciador utilizado para iniciar la reacción de polimerización. El iniciador puede ser un iniciador térmico, pero es preferiblemente un fotoiniciador. El fotoiniciador requiere menos energía para activar que los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros para formar el polímero. El fotoiniciador adecuado para su uso en el líquido curable puede ser un iniciador Norrish tipo I, un iniciador Norrish tipo II o un generador de fotoácido.

Pigmentos de color

El pigmento de color usado en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención corresponde a la Fórmula (I) :

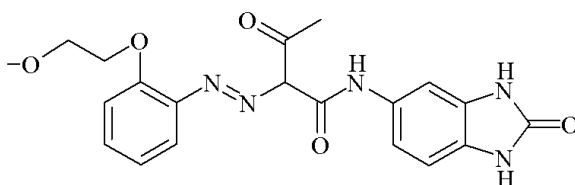


Fórmula (I)

en la que

R1 se selecciona del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, -CF₃, -COOH y -COOCH₃ y

5



R2, R4 y R5 se seleccionan independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, -CF₃, -COOH y -COOCH₃,

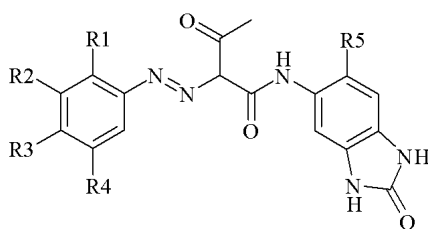
R3 se selecciona del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, -CF₃, -COOH, -COOCH₃, -SO₂NH-C₆H₅, -CONH-C₆H₅, -CONH-C₆H₅-CONH₂ y -CONH₂,

R6 y R7 se seleccionan independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, -CF₃, -COOH y -COOCH₃, o R6 y R7 representan los átomos necesarios para formar un anillo de imidazolona.

15

En una realización preferida, R2 y R4 en la Fórmula (I) representan un átomo de hidrógeno.

En otra realización preferida, el pigmento de color usado en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención se representa por la Fórmula (I-A)



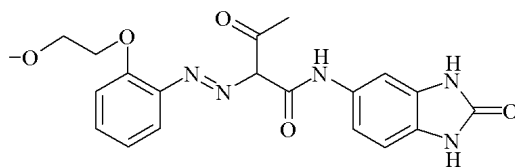
20

Fórmula (I-A)

en la que

R1 se selecciona del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, -CF₃, -COOH y -COOCH₃ y

25



R2, R4 y R5 se seleccionan independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, -CF₃, -COOH y -COOCH₃,

R3 se selecciona del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, -CF₃, -COOH, -COOCH₃, -SO₂NH-C₆H₅, -CONH-C₆H₅, -CONH-C₆H₅-CONH₂ y -CONH₂.

30

En una realización preferida, R2, R3 y R5 en la Fórmula (I-A) representan un átomo de hidrógeno.

35

En otra realización preferida, R4 en la Fórmula (I-A) representa -COOCH₃.

En otra realización preferida, R4 en la Fórmula (I-A) representa un átomo de hidrógeno.

El pigmento de color puede elegirse de entre los descritos por HERBST, Willy, et al. en *Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications*, 3ª edición, Wiley - VCH, 2004. ISBN 3527305769.

5 Son pigmentos particulares preferidos C.I. Pigment Yellow 1, 2, 3, 5, 6, 49, 65, 73, 74, 75, 97, 98, 111, 116, 130 y 213.

Son pigmentos particulares preferidos C.I. Pigment Yellow 120, 151, 154, 175, 180, 181 y 194.

Son pigmentos particulares preferidos C.I. Pigment Orange 1, 36, 60, 62 y 72.

10

Las partículas de pigmento en la tinta de inyección pigmentada deben ser lo suficientemente pequeñas como para permitir que la tinta fluya libremente a través del dispositivo de impresión por inyección de tinta, especialmente a través de las boquillas de eyección. También es recomendable utilizar partículas pequeñas para maximizar la fuerza de color y ralentizar la sedimentación.

15

El tamaño medio de partícula del pigmento en la tinta de inyección pigmentada debe ser de entre 0,005 y 15 μm . El tamaño medio de partícula de pigmento debe ser preferiblemente de entre 0,005 y 5 μm , más preferiblemente de entre 0,005 y 1 μm , particularmente preferiblemente de entre 0,005 y 0,3 μm y lo más preferiblemente de entre 0,040 y 0,150 μm . Pueden utilizarse tamaños mayores de partícula de pigmento siempre y cuando alcancen los objetivos de la presente invención.

20

La cantidad de pigmento usada en la tinta de inyección pigmentada debe ser de entre el 0,1 y el 20% en peso, preferiblemente de entre el 1 y el 10% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección pigmentada.

25

Dispersantes poliméricos

El dispersante polimérico usado en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención contiene más de un grupo cromóforo pendiente enlazado mediante un grupo de enlace a la cadena principal polimérica.

30

El dispersante polimérico usado en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención tiene preferiblemente una cadena principal de polimerización con un grado de polimerización GP de entre 5 y 1000, más preferiblemente de entre 10 y 500 y lo más preferiblemente de entre 10 y 100.

35

El dispersante polimérico usado en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número Mn de entre 500 y 30000, más preferiblemente de entre 1500 y 10000.

El dispersante polimérico tiene preferiblemente una dispersidad polimérica DP inferior a 2, más preferiblemente inferior a 1,75 y lo más preferiblemente inferior a 1,5.

40

La cantidad de dispersante polimérico en la tinta de inyección pigmentada debe ser preferiblemente de entre el 5 y el 600% en peso, más preferiblemente de entre el 10 y el 100% en peso con respecto al peso total del pigmento.

Cadenas principales poliméricas

45

La cadena principal polimérica del dispersante polimérico empleada en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención es necesaria para la compatibilidad entre el dispersante polimérico y el medio de dispersión.

50

No es necesario que la cadena principal polimérica tenga afinidad con el pigmento. Por ejemplo, la cadena principal polimérica de un dispersante para tintas de inyección acuosas puede ser un homopolímero de monómeros de ácido acrílico. Un homopolímero generalmente no es capaz de dispersar pigmentos, pero la presencia de un grupo cromóforo pendiente que presente una similitud con el pigmento garantiza una afinidad adecuada entre el dispersante polimérico y la superficie del pigmento.

55

La cadena principal polimérica puede ser también un copolímero estadístico, un copolímero de bloque, un copolímero de injerto, un copolímero de peine o un copolímero alternante. También es adecuado como cadena principal polimérica un copolímero en gradiente, como describen **MATYJASZEWSKI, K. et al.** *Atom Transfer Radical Polymerization Chem. Reviews* 2001, vol. 101, pág. 2921-2990. A veces, puede resultar útil incluir una serie de monómeros con alta afinidad con la superficie del pigmento para mejorar determinadas propiedades de las tintas, por ejemplo, la estabilidad de la dispersión. Por ejemplo, la cadena principal polimérica de un dispersante para tintas de inyección acuosas puede contener monómeros hidrófobos para aumentar la afinidad del dispersante polimérico con la superficie del pigmento. Sin embargo, al aumentar esta afinidad con la superficie del pigmento, hay que tener procurar que sobresalga una cantidad suficiente de cadena principal polimérica para que las partículas de pigmento resulten compatibles con el medio de dispersión.

65

En copolímeros de injerto, el uso de cadenas injertadas de metoxipoli(etil)englicol (MPEG) ha resultado muy ventajoso en tintas de inyección acuosas. Con respecto a las tintas de inyección basadas en disolventes, el uso de cadenas

injetadas de poliéster resultó muy ventajoso. Un macromonómero MPEG preferido es BISOMER™ MPEG 350MA (metacrilato de metoxipoli(etilenglicol)) de LAPORTE INDUSTRIES LTD.

5 Las cadenas injertadas preferidas de poliéster en tintas de inyección no acuosas derivan de δ -valerolactona, δ -caprolactona y/o ϵ -caprolactona C₁ a C₄ sustituida con alquilo. Las cadenas injertadas pueden ser introducidas en el dispersante polimérico por acoplamiento CDI de una cadena de poliéster-OH con un grupo ácido carboxílico, por ejemplo, un monómero de ácido acrílico, en la cadena principal polimérica del dispersante. Sin embargo, se observó que la injertación por polimerización de radicales libres, donde se usó la cadena de poliéster ya acoplada al grupo ácido carboxílico de un monómero de ácido acrílico como macromonómero, no sólo mejoró la calidad y estabilidad de la dispersión de las tintas de inyección, sino que también se obtenía mediante una síntesis de dispersante polimérico más reproducible que requería menos purificación.

15 Para tintas curables por radiación cuyo medio de dispersión contiene, o consiste en, monómeros y/u oligómeros, son adecuados muchos (co)polímeros con una buena solubilidad en el medio de dispersión para la cadena principal polimérica del dispersante polimérico.

La cadena polimérica consiste preferiblemente en no más de 2 o 3 especies monoméricas.

20 Los monómeros y/o oligómeros utilizados para preparar el dispersante polimérico empleado en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención pueden ser cualquier monómero y/u oligómero de los que se encuentran en el *Polymer Handbook*, Vol. 1 + 2, 4ª edición, editado por J. BRANDRUP et al. Wiley-Interscience, 1999.

25 Algunos ejemplos adecuados de monómeros son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido acrililoxibenzoico y ácido metacrililoxibenzoico (o sus sales), anhídrido maleico, alquil(met)acrilatos (lineales, ramificados y cicloalquílicos) tales como metil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, terc-butil(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato y 2-etilhexil(met)acrilato, aril(met)acrilatos tales como bencil(met)acrilato y fenil(met)acrilato, hidroxialquil(met)acrilatos tales como hidroxietil(met)acrilato e hidroxipropil(met)acrilato, (met)acrilatos con otros tipos de funcionalidades (por ejemplo, oxirano, amino, fluoro, óxido de polietileno, sustituidos con fosfato) tales como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de trifluoroetilo, (met)acrilato de metoxipoli(etilenglicol) y fosfato de (met)acrilato de tripropilenglicol, derivados alílicos tales como alil glicidil éter, estirénicos tales como estireno, 4-metilestireno, 4-hidroxiestireno y 4-acetoxiestireno, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamidas (incluidas N-mono- y N,N-disustituidas) tales como N-bencil(met)acrilamida, maleimididas tales como N-fenilmaleimida, N-bencilmaleimida y N-etilmaleimida, derivados vinílicos tales como vinilcaprolactama, vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinilnaftaleno y haluros de vinilo, éteres vinílicos tales como vinil metil éter, y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos tales como acetato de vinilo y butirato de vinilo.

Grupos de enlace

40 El grupo cromóforo pendiente se une mediante un grupo de enlace a la cadena principal polimérica. El grupo de enlace contiene al menos un átomo de carbono, un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno, un átomo de fósforo, un átomo de silicón, un átomo de azufre, un átomo de selenio o un átomo de telurio.

45 El grupo de enlace tiene preferiblemente un peso molecular inferior al peso molecular del grupo cromóforo pendiente, más preferiblemente inferior al 80% del peso molecular del grupo cromóforo pendiente y lo más preferiblemente inferior al 50% del peso molecular del grupo cromóforo pendiente.

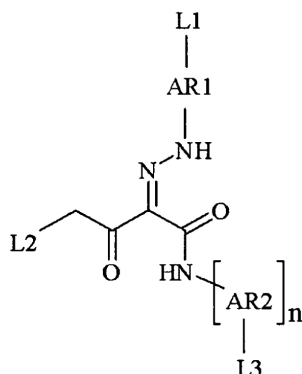
50 En una realización, el grupo de enlace es el resultado de la modificación de un (co)polímero con un cromóforo que tiene un grupo reactivo. Los grupos reactivos adecuados sobre el cromóforo incluyen grupos tiol, grupos amino primarios o secundarios, grupos ácido carboxílico o sus sales, grupos hidróxilo, grupos isocianato y grupos epoxi. Los enlaces covalentes típicos formados por la reacción del cromóforo con la cadena principal polimérica incluyen una amida, un éster, un uretano, un éter y un tioéter.

55 En otra realización, el dispersante polimérico se prepara mediante la copolimerización de monómeros de la cadena principal polimérica y monómeros que contienen un grupo cromóforo. En este caso, el grupo de enlace ya está presente en el monómero. Este método de polimerización ofrece la ventaja de un diseño bien controlado de dispersantes poliméricos para una amplia variedad de medios de dispersión. Debido a su baja solubilidad, un monómero que contiene el pigmento de color completo como grupo cromóforo plantea problemas tanto en la síntesis de los dispersantes poliméricos como en la idoneidad del dispersante polimérico para una amplia variedad de medios de medios de dispersión y pigmentos.

60 Grupos cromóforos pendientes

65 El grupo cromóforo pendiente del dispersante polimérico utilizado en la tinta de inyección pigmentada de la invención presenta una gran similitud con el pigmento de color de la tinta de inyección pigmentada y tiene un peso molecular que es inferior al 90%, preferiblemente inferior al 85%, más preferiblemente inferior al 75% y lo más preferiblemente inferior al 65% del peso molecular del pigmento de color.

El grupo cromóforo pendiente del dispersante polimérico se representa por la Fórmula (II)



5

Fórmula (II)

en la que

10 uno de L1, L2 o L3 es dicho grupo de enlace y se selecciona del grupo que consta de un grupo alifático, un grupo alifático sustituido, un grupo alifático insaturado y un grupo alifático insaturado sustituido, L1, L2 y/o L3, en caso de no representar dicho grupo de enlace, se seleccionan independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alcoxi, un grupo ácido carboxílico, un grupo éster, un grupo acilo, un grupo nitro y un átomo de halógeno, AR1 y AR2 representan un grupo aromático, y n representa el número entero 0 ó 1.

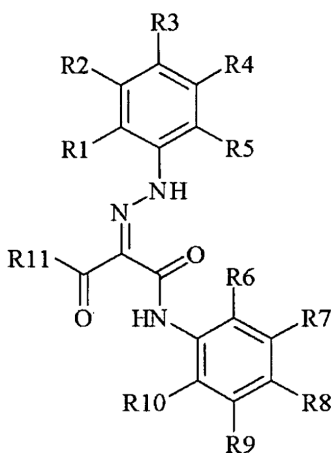
15

Los grupos de enlace L1 y L3 en el grupo cromóforo pendiente según la Fórmula (II) se componen de todos los átomos entre la cadena principal polimérica y el primer átomo del grupo aromático a través del cual el grupo cromóforo pendiente se enlaza a la cadena principal polimérica. El grupo de enlace L2 en el grupo cromóforo pendiente según la Fórmula (II) se compone de todos los átomos entre la cadena principal polimérica y el átomo de carbono enlazados directamente con L2 y con el grupo carbonilo del grupo acetoacetanilida del grupo cromóforo pendiente según la Fórmula (II).

20

En una realización preferida, el grupo cromóforo pendiente del dispersante polimérico puede representarse por la Fórmula (III):

25



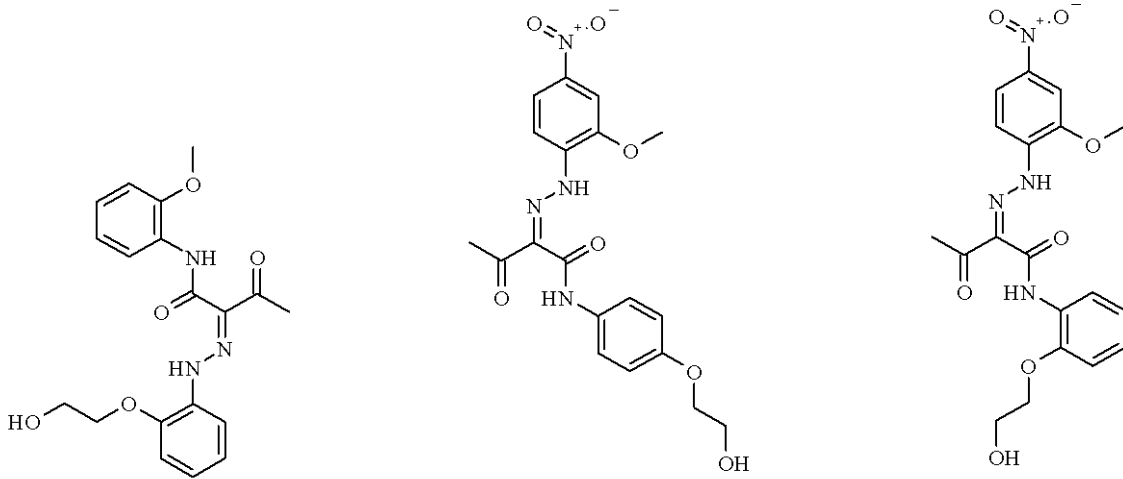
Fórmula (III)

30 en la que

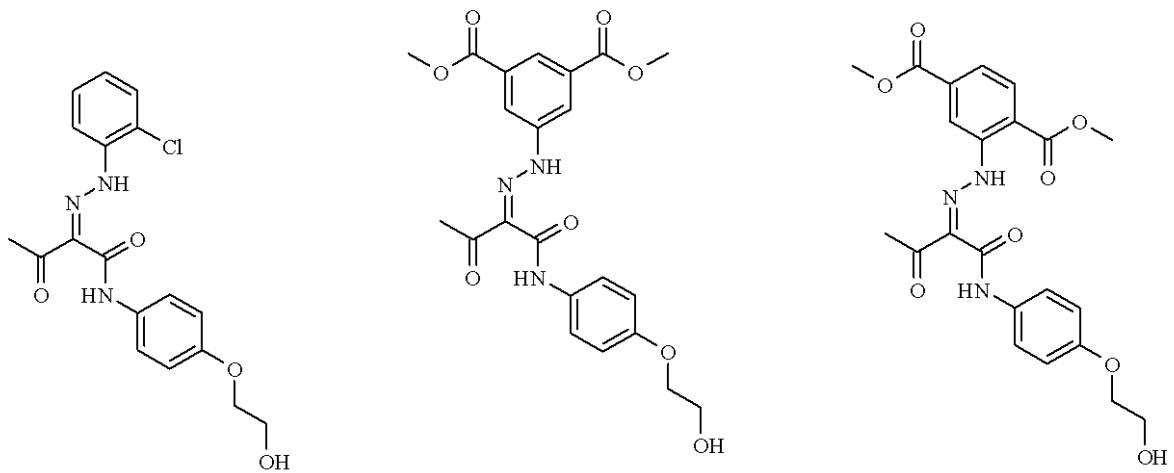
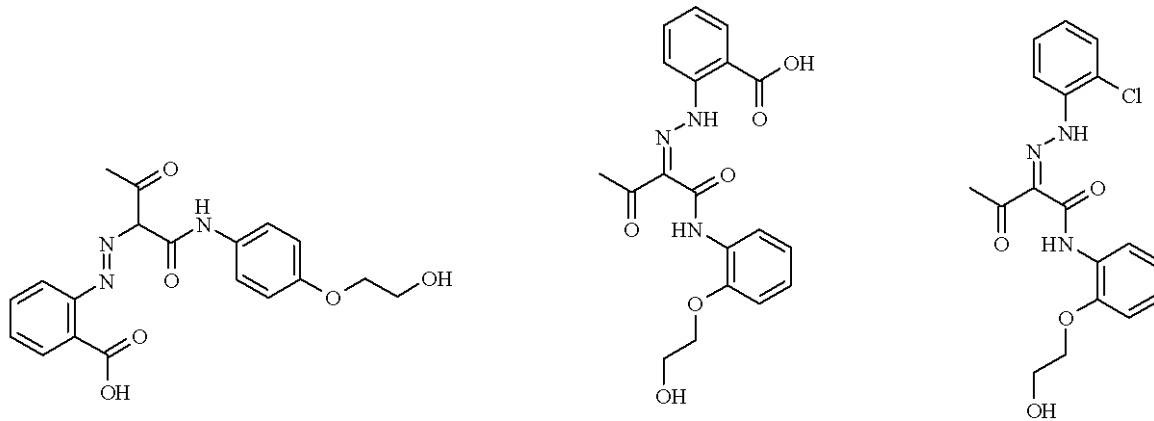
uno de R1 a R11 es dicho grupo de enlace que forma un enlace covalente con la cadena principal polimérica, R1 a R11, en caso de no representar dicho grupo de enlace, se seleccionan independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alcoxi, un grupo alcohol, un grupo ácido carboxílico, un grupo éster, un grupo acilo, un grupo nitro y un átomo de halógeno, o R7 y R8 pueden formar conjuntamente un anillo heterocíclico. Preferiblemente, el anillo heterocíclico formado por R7 y R8 es la imidazolona o la 2,3-dihidroxipirazina, de manera que en la Fórmula (III) se forman un anillo benzimidazolona y un anillo 2,3-dihidroxiquinolina.

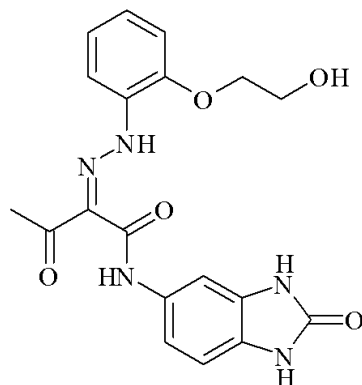
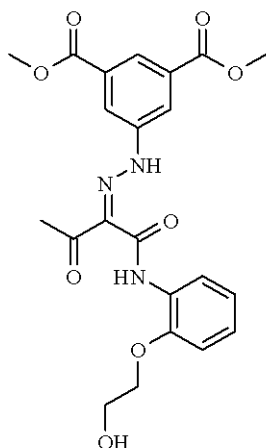
35

Algunos ejemplos adecuados del grupo cromóforo pendiente representado por la Fórmula (III) que tiene un grupo de enlace sin reaccionar incluyen

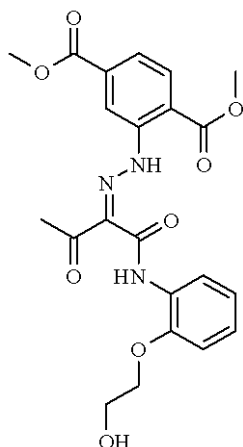


5





y



5 El grupo cromóforo pendiente está presente preferiblemente en un intervalo del 1 al 30%, más preferiblemente del 5 al 20% con respecto a las unidades monoméricas de la cadena principal polimérica. Los dispersantes poliméricos que tienen un homopolímero o un copolímero estadístico como cadena principal polimérica en la que más de 45% de las unidades monoméricas de la cadena polimérica principal contienen grupos cromóforos pendientes, presentan problemas de solubilidad del dispersante polimérico en el medio de dispersión y un deterioro de las propiedades dispersantes por el hecho de que el dispersante quedaría plano en la superficie del pigmento. Sin embargo, en el caso de contar con un copolímero de bloque bien definido, puede obtenerse una buena dispersión en la que 50% de las unidades monoméricas de la cadena principal polimérica tienen grupos cromóforos pendientes. Este copolímero de bloque bien definido tiene preferiblemente al menos un bloque que no contiene grupos cromóforos pendientes.

15 En algunos casos, la estabilidad de dispersión del pigmento de la presente invención puede mejorarse aún más al aumentar el número de grupos cromóforos pendientes en el dispersante polimérico. En una realización preferida, dos, tres o más grupos cromóforos pendientes se ubican muy cerca los unos de los otros en la cadena principal polimérica. Por "muy cerca" se entiende preferiblemente menos de 50 unidades monoméricas, más preferiblemente menos de 20 unidades monoméricas y lo más preferiblemente menos de 10 unidades monoméricas entre dos grupos cromóforos pendientes. Se cree que la mejora en la estabilidad de dispersión obtenida al añadir más grupos cromóforos pendientes se debe al carácter dinámico de la unión y desunión del grupo cromóforo pendiente a/de la superficie del pigmento. Al aumentar el número de grupos cromóforos pendientes, se espera que la probabilidad de que todos los grupos cromóforos pendientes estén "desunidos" a la vez disminuya.

25 Síntesis

El proceso de polimerización puede ser una polimerización por condensación, en la cual el crecimiento de la cadena viene acompañado de la eliminación de pequeñas moléculas como agua o metanol, o una polimerización por adición, en la cual el polímero se forma sin pérdida de otros materiales. Se puede llevar a cabo la polimerización de los monómeros

según cualquier método convencional, como la polimerización en masa y la polimerización semicontinua.

La síntesis se realiza preferiblemente mediante una técnica de polimerización por radicales controlada (PRC). Las técnicas de polimerización adecuadas incluyen la PRTA (polimerización por radicales por transferencia atómica), la TAFR (polimerización de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible), el MADIX (procedimiento de transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible, usando un xantato activo en transferencia), la transferencia de cadena catalítica (por ejemplo, usando complejos de cobalto), la PTG (polimerización por transferencia de grupos) o las polimerizaciones mediadas por nitróxido (por ejemplo, TEMPO).

5

10

En una realización, el dispersante polimérico empleado en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención se prepara mediante una modificación posterior a la polimerización con un cromóforo. El cromóforo se enlaza de manera covalente a la cadena principal polimérica del dispersante polimérico. La modificación posterior a la polimerización puede ser cualquier reacción adecuada, por ejemplo, una reacción de esterificación.

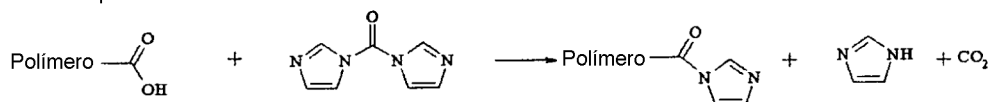
15

Una reacción de esterificación adecuada para la modificación posterior a la polimerización puede obtenerse usando N,N'-carbonildiimidazol (CDI). En una primera etapa, las fracciones carboxílicas del polímero se activan con CDI para formar un imidazol intermedio, que se esterifica a continuación con el cromóforo que tiene un grupo hidróxilo reactivo. La finalización de esta primera etapa se observa cuando cesa la desgasificación de CO₂.

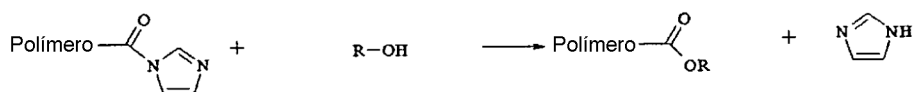
20

Esquema de síntesis en el que R representa el grupo cromóforo:

Primera etapa



Segunda etapa



25

Los productos secundarios de la reacción pueden eliminarse acidificando el medio acuoso empleado para la precipitación del polímero (hidrólisis de los ésteres activados restantes y protonación del imidazol que permanece en agua, logrando así la separación del polímero). Si el polímero modificado final es soluble en agua (por ejemplo, homopolímero modificado de ácido acrílico), puede realizarse una diálisis para purificar el polímero.

30

En otra realización, el dispersante polimérico empleado en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención se prepara mediante la copolimerización con un monómero que comprende un grupo cromóforo. Se observó que los monómeros basados en pigmento que contienen un grupo cromóforo fueron estables en presencia de radicales. Las técnicas clásicas de polimerización por radicales libres (FRP) para la preparación de copolímeros estadísticos en una polimerización con un solo reactor y ATRP para la preparación de copolímeros de bloque permitieron preparar el dispersante polimérico utilizado en la presente invención.

35

Monómeros con un grupo cromóforo

Un monómero con un grupo cromóforo para la preparación del dispersante polimérico utilizado en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención puede representarse mediante la fórmula general:

40

A-L-B

en la que

A representa un grupo funcional polimerizable, preferiblemente un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado,

45

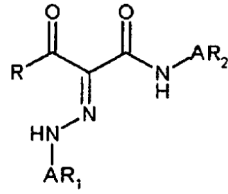
L representa un grupo de enlace divalente, y

B representa un grupo cromóforo.

50

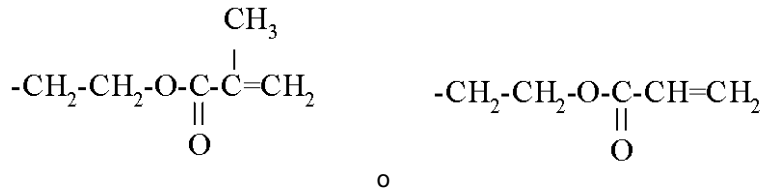
En una realización preferida, el grupo polimerizable etilénicamente insaturado se selecciona del grupo consistente en un estireno, un acrilato, un metacrilato, una acrilamida, una metacrilamida, una maleimida, un éster vinílico y un éter vinílico.

El monómero con un grupo cromóforo puede representarse mediante la Fórmula (GEN-I):



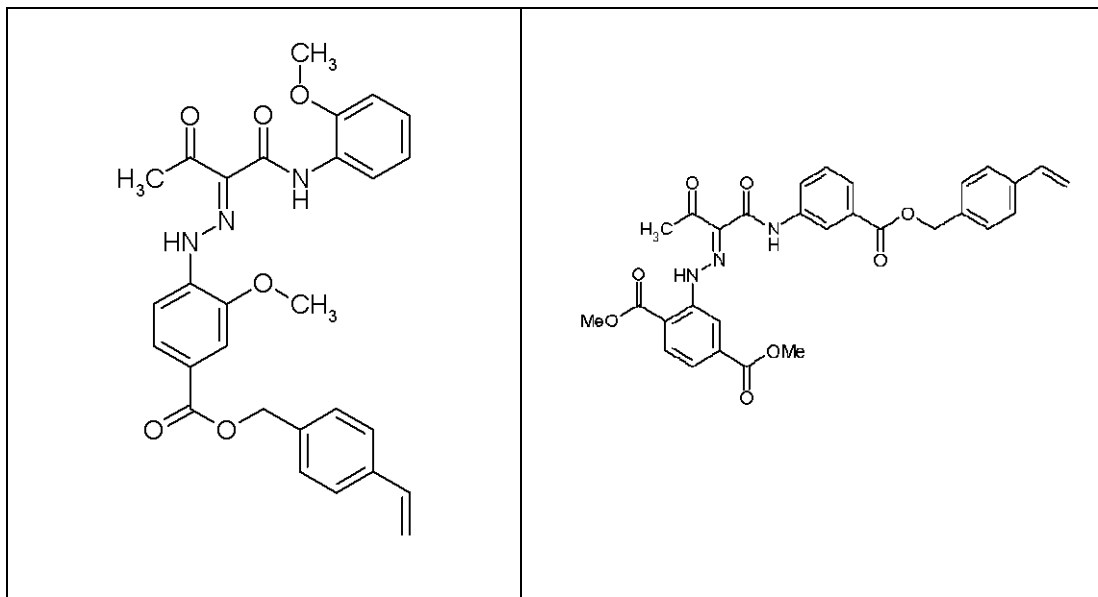
Fórmula (GEN-I)

- 5 en la que
 AR₁ y AR₂ representan un grupo aromático opcionalmente sustituido y R representa un grupo alifático opcionalmente sustituido, con la condición de que uno de entre R, AR₁ y AR₂ comprende un sustituyente con un grupo funcional polimerizable, preferiblemente un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado.
- 10 En una realización, AR₂ de la Fórmula (GEN-I) se sustituye por un grupo alquilo, preferiblemente por metilo o etilo.
- En otra realización, AR₂ de la Fórmula (GEN-I) se sustituye por un sustituyente alifático con un grupo funcional polimerizable, preferiblemente un grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado. Preferiblemente, este grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado corresponde a
- 15



- Entre los monómeros adecuados según la Fórmula (GEN-I) se incluyen los monómeros mencionados en la Tabla 1 : derivados de estireno, en la Tabla 2 : derivados de (met)acrilato y de (met)acrilamida, y en la Tabla 3 : otros derivados polimerizables.
- 20

Tabla 1



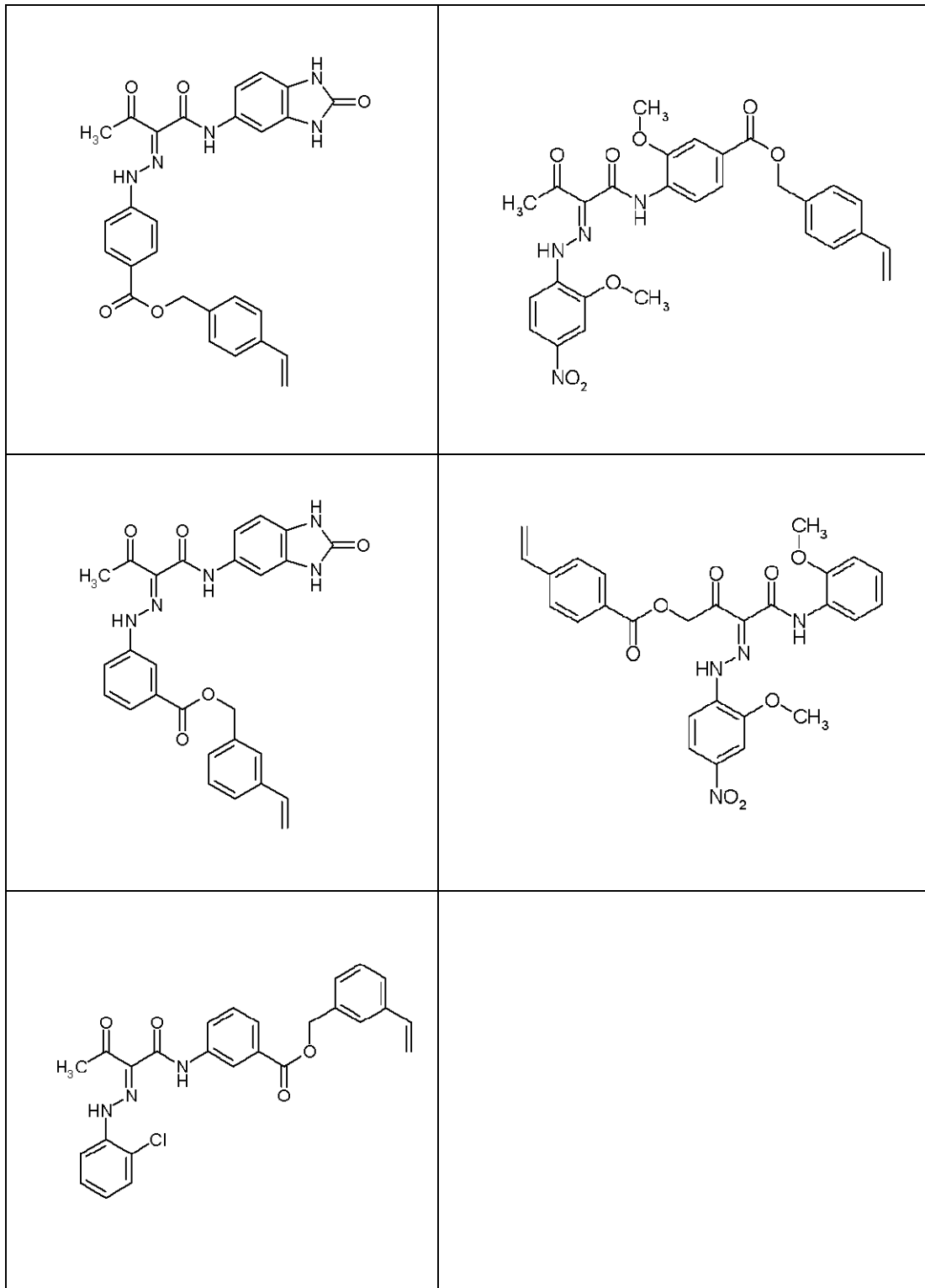


Tabla 2

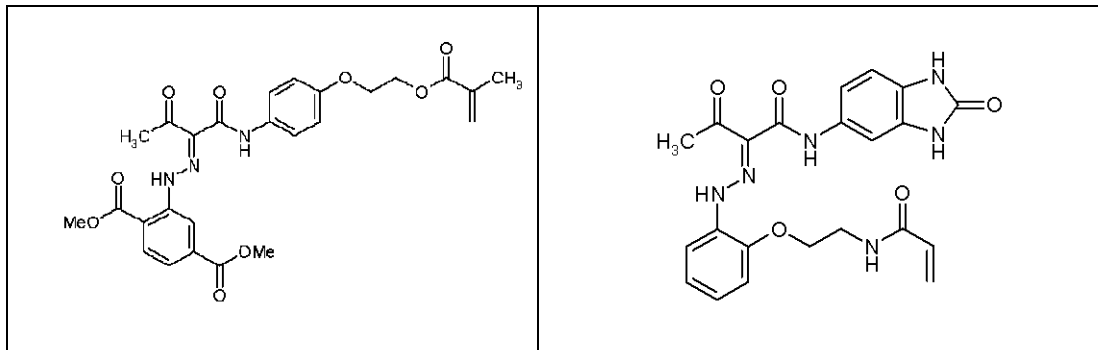
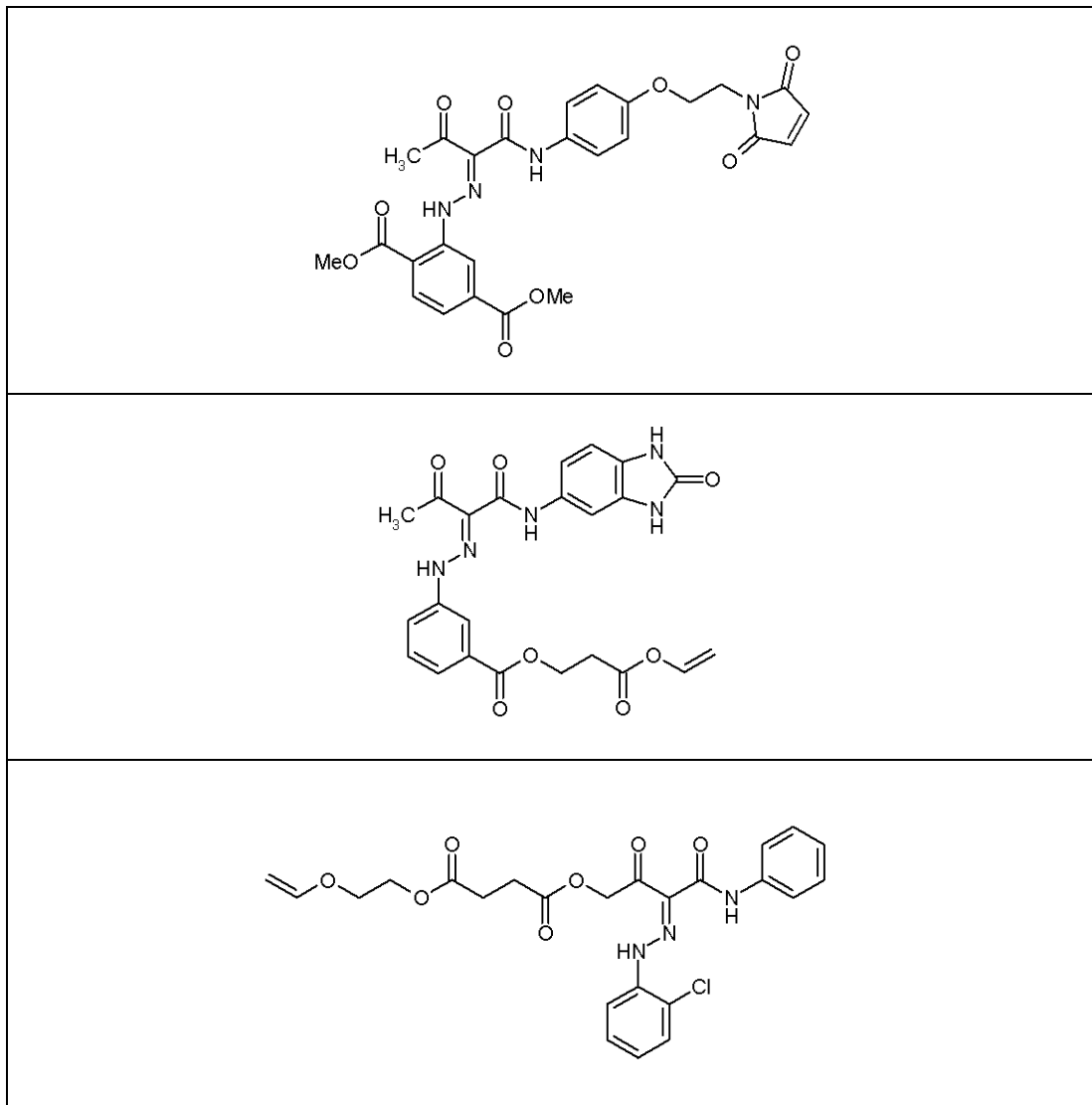


Tabla 3



5 Medios de dispersión

El medio de dispersión usado en la tinta de inyección pigmentada de la presente invención es un líquido. El medio de dispersión puede contener agua y/o uno o más disolventes orgánicos.

- 10 Si la tinta de inyección pigmentada es una tinta de inyección pigmentada curable, el agua y/o el/los disolvente(s) orgánico(s) se sustituyen por uno o más monómeros y/u oligómeros para obtener un medio de dispersión líquido. Algunas veces, puede ser ventajoso añadir una pequeña cantidad de un disolvente orgánico para mejorar la disolución del dispersante. El contenido del disolvente orgánico debe ser inferior al 20% en peso con respecto al peso total de la

tinta de inyección pigmentada.

Entre los disolventes orgánicos adecuados se incluyen alcoholes, hidrocarburos aromáticos, cetonas, ésteres, hidrocarburos alifáticos, ácidos grasos superiores, carbitoles, cellosolves o ésteres de ácidos grasos superiores. Los alcoholes adecuados incluyen metanol, etanol, propanol y 1-butanol, 1-pentanol, 2-butanol y t-butanol. Los hidrocarburos aromáticos adecuados incluyen tolueno y xileno. Las cetonas adecuadas incluyen metil etil cetona, metil isobutil cetona, 2,4-pentanodiona y hexafluoroacetona. También pueden utilizarse glicoles, glicoléteres, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilacetamida y N,N-dimetilformamida.

Los monómeros y oligómeros adecuados pueden encontrarse en *Polymer Handbook*, Vol. 1 + 2. 4ª edición, editado por J. BRANDRUP et al. Wiley-Interscience, 1999.

Los ejemplos adecuados de monómeros para tintas de inyección pigmentadas curables incluyen: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico (o sus sales), anhídrido maleico, alquil(met)acrilatos (lineales, ramificados y cicloalquílicos) tales como metil(met)acrilato, n-butyl(met)acrilato, terc-butyl(met)acrilato, ciclohexil(met)acrilato y 2-etilhexil(met)acrilato, aril(met)acrilatos tales como bencil(met)acrilato y fenil(met)acrilato, hidroxialquil(met)acrilatos tales como hidroxietil(met)acrilato e hidroxipropil(met)acrilato, (met)acrilatos con otros tipos de funcionalidades (por ejemplo, oxirano, amino, fluoro, óxido de polietileno, sustituidos con fosfato) tales como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de trifluoroetilo, (met)acrilato de metoxipolietilenglicol y fosfato de (met)acrilato de tripropilenglicol, derivados alílicos tales como alil glicidil éter, estirénicos tales como estireno, 4-metilestireno, 4-hidroxiestireno y 4-acetoxiestireno, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamidas (incluidas N-mono- y N,N-disustituidas) tales como N-bencil(met)acrilamida, maleimidas tales como N-fenilmaleimida, N-bencilmaleimida y N-etilmaleimida, derivados vinílicos tales como vinilcaprolactama, vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinilnaftaleno y haluros de vinilo, éteres vinílicos tales como vinil metil éter, y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos tales como acetato de vinilo y butirato de vinilo.

También puede emplearse una combinación de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros. Los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad, y puede utilizarse una mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros mono-, di-, o trifuncionales y de una funcionalidad superior.

Para las tintas de inyección basadas en aceite, el medio de dispersión puede ser cualquier aceite adecuado como aceites aromáticos, aceites parafínicos, aceites parafínicos extraídos, aceites nafténicos, aceites nafténicos extraídos, aceites ligeros o pesados hidrotratados, aceites vegetales y derivados y mezclas de los mismos. Los aceites parafínicos pueden ser del tipo de parafina normal (octano y alcanos superiores), isoparafinas (isooctano e isoalcanos superiores) y cicloparafinas (ciclooctano y cicloalcanos superiores) y mezclas de aceites de parafina.

Tensioactivos

La tinta de inyección pigmentada de la presente invención puede contener al menos un tensioactivo. El/los tensioactivo(s) puede(n) ser aniónico(s), catiónico(s), no iónico(s) o zwitteriónico(s) y suele(n) añadirse en una cantidad total inferior al 20% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección pigmentada y, particularmente, en una cantidad total inferior al 10% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección pigmentada.

Los tensioactivos adecuados para la tinta de inyección pigmentada de la presente invención incluyen sales de ácidos grasos, ésteres de sales de un alcohol superior, sales de sulfonato de alquilbenceno, sales de ésteres de sulfosuccinato y sales de ésteres de fosfato de un alcohol superior (por ejemplo, dodecilbenceno sulfonato sódico y dioctilsulfosuccinato sódico), aductos de óxido de etileno de un alcohol superior, aductos de óxido de etileno de un alquilfenol, aductos de óxido de etileno de un éster de ácido graso de alcohol polihídrico, aductos de acetilenglicol y de óxido de etileno de los mismos (por ejemplo, nonilfenil éter de polioxietileno y SURFYNOL™ 104, 104H, 440, 465 y TG disponible a través de AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).

Biocidas

Los biocidas adecuados para la tinta de inyección pigmentada de la presente invención incluyen deshidroacetato de sodio, 2-fenoxietanol, benzoato de sodio, piridinotio-1-óxido de sodio, p-hidroxibenzoato de etilo y 1,2-benzisotiazolin-3-ona y sales de los mismos.

Los biocidas preferidos son Bronidox™, de HENKEL, y Proxel™ GXL, de AVECIA.

Se añade, preferiblemente, una cantidad de biocida de entre el 0,001 y el 3% en peso, más preferiblemente de entre el 0,01 y el 1,00% en peso con respecto, en ambos casos, al peso total de la tinta de inyección pigmentada.

Reguladores de pH

La tinta de inyección pigmentada de la presente invención puede contener al menos un regulador de pH. Los reguladores de pH adecuados incluyen NaOH, KOH, NEt₃, NH₃, HCl, HNO₃, H₂SO₄ y (poli)alcanolaminas tales como trietanolamina y 2-amino-2-metil-1-propanol. Los reguladores de pH preferidos son NaOH y H₂SO₄.

Humectantes/Penetrantes

5 Los humectantes adecuados incluyen triacetina, N-metil-2-pirrolidona, glicerol, urea, tiourea, etilen urea, alquil urea, alquil tiourea, dialquil urea y dialquil tiourea, dioles, incluidos etanodiolos, propanodiolos, propanotrioles, butanodiolos, pentanodiolos, y hexanodiolos, glicoles, incluidos propilenglicol, polipropilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dietilenglicol, tetraetilenglicol y mezclas y derivados de los mismos. Los humectantes preferidos son mono butiléter de trietilenglicol, glicerol y 1,2-hexanodiol. El humectante se añade a la composición de la tinta de inyección en una cantidad preferida de entre el 0,1 y el 40% en peso con respecto a la composición, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 10% en peso con respecto a la composición y lo más preferiblemente de entre aproximadamente el 4,0 y el 6,0% en peso con respecto a la composición.

Preparación de una tinta de inyección pigmentada

15 La tinta de inyección pigmentada de la presente invención puede prepararse precipitando o moliendo el pigmento en el medio de dispersión en presencia del dispersante polimérico.

20 Los aparatos de mezcla pueden incluir un amasador de presión, un amasador abierto, una mezcladora planetaria, un *dissolver* (aparato de dispersión a alta velocidad) y una mezcladora Dalton Universal. Son aparatos de molienda y dispersión adecuados un molino de bolas, un molino de perlas, un molino coloidal, un dispersador de alta velocidad, dobles rodillos, un molino de bolas pequeñas, un acondicionador de pintura y rodillos triples. Las dispersiones también pueden prepararse utilizando energía ultrasónica.

25 Pueden emplearse muchos tipos de materiales diferentes como medio de molienda, como por ejemplo vidrios, cerámicas, metales y plásticos. En una realización preferida, el medio de molienda puede contener partículas, preferiblemente con forma sustancialmente esférica, como por ejemplo bolas pequeñas consistentes esencialmente en una resina polimérica o perlas de zirconio estabilizado con itrio.

30 En el proceso de mezclado, molienda y dispersión, cada proceso se realiza preferiblemente con refrigeración para evitar la acumulación de calor.

35 En el proceso de mezclado, molienda y dispersión, cada proceso se realiza con refrigeración para evitar la acumulación de calor, y, en caso de tintas de inyección curables por radiación, en la medida de lo posible bajo condiciones de iluminación en las que la radiación actínica quede sustancialmente excluida.

La tinta de inyección de la presente invención puede contener más de un pigmento y la tinta de inyección puede prepararse utilizando dispersiones diferentes para cada pigmento o, como alternativa, pueden mezclarse y comolarse diversos pigmentos al preparar la dispersión.

40 El proceso de dispersión puede realizarse en un modo discontinuo, continuo o semicontinuo.

45 Las cantidades y proporciones preferidas de los ingredientes de la molienda del molino variarán en gran medida en función de los materiales específicos y las aplicaciones que pretendan utilizarse. Los contenidos de la mezcla de molienda comprenden la molienda de molino y los medios de molienda. La molienda de molino comprende el pigmento, el dispersante polimérico y un vehículo líquido. Para tintas de inyección, el pigmento suele estar presente en la molienda de molino en una proporción de entre el 1 y el 50% en peso, sin computar los medios de molienda. La proporción en peso de los pigmentos con respecto al dispersante polimérico es de entre 20:1 y 1:2.

50 El tiempo de molienda puede variar en gran medida y depende del pigmento, los medios mecánicos y las condiciones de residencia seleccionadas, el tamaño de partícula inicial y final deseado, etc. En la presente invención, pueden prepararse dispersiones de pigmento con un tamaño de partícula medio inferior a 100 nm.

55 Una vez finalizada la molienda, los medios de molienda se separan del producto particulado molido (en forma seca o de dispersión líquida) empleando técnicas de separación convencionales tales como la filtración o el tamizado a través de un tamiz de malla o similar. A menudo, el tamiz se sitúa dentro del molino, como por ejemplo en el caso de los molinos de bolas pequeñas. El concentrado de pigmento molido se separa de los medios de molienda preferiblemente por filtración.

60 En general, es deseable preparar las tintas de inyección en forma de una molienda de molino concentrada, la cual debe diluirse posteriormente en la concentración apropiada para su utilización en el sistema de impresión por inyección de tinta. Esta técnica permite preparar una mayor cantidad de tinta pigmentada utilizando el equipo. Mediante la dilución, la tinta de inyección se ajusta a la viscosidad, la tensión superficial, el color, el matiz, la densidad de saturación y la cobertura del área impresa deseados de la aplicación particular.

65 Factor de separación espectral

Se ha descubierto que el factor de separación espectral (SSF) constituye una excelente medición para caracterizar una tinta de inyección pigmentada, ya que tiene en cuenta tanto las propiedades relacionadas con la absorción de luz (por ejemplo, la longitud de onda de absorbancia máxima A_{\max} , la forma del espectro de absorción y el valor de absorbancia a A_{\max}) como las propiedades relacionadas con la calidad y la estabilidad de dispersión.

La medición de la absorbancia a una longitud de onda mayor proporciona una indicación de la forma del espectro de absorción. La calidad de dispersión puede evaluarse a partir del fenómeno de la dispersión de luz inducido por las partículas sólidas de las soluciones. Al medirla en transmisión, la dispersión de luz en tintas pigmentadas puede detectarse como una absorbancia aumentada a longitudes de onda superiores a las del pico de absorbancia del propio pigmento. La estabilidad de la dispersión puede evaluarse comparando el SSF antes y después de un tratamiento térmico de, por ejemplo, una semana a 80 °C.

El factor de separación espectral (SSF) de la tinta se calcula usando los datos del espectro registrado de una solución de tinta o de una imagen aplicada por chorro sobre un sustrato y comparando la absorbancia máxima con la absorbancia a una longitud de onda mayor de referencia A_{ref} . El factor de separación espectral se calcula como la proporción de la absorbancia máxima A_{\max} sobre la absorbancia A_{ref} a una longitud de onda de referencia.

$$\text{SSF} = \frac{A_{\max}}{A_{\text{ref}}}$$

El SSF es una excelente herramienta para diseñar conjuntos de tinta de inyección con una gama de color amplia. Con frecuencia en la actualidad se comercializan conjuntos de tinta de inyección en los que las diferentes tintas no son complementarios lo suficientemente entre sí. Por ejemplo, la absorción combinada de todas las tintas no proporciona una absorción completa sobre todo el espectro visible y, por ejemplo, existen "huecos" entre el espectro de absorción de los colorantes. Otro problema es que una tinta podría absorberse en el intervalo de otra tinta. En consecuencia, la gama de color resultante de estos conjuntos de tinta de inyección es baja o mediocre.

EJEMPLOS

Materiales

Salvo que se especifique lo contrario, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes convencionales tales como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) y Acros (Bélgica). El agua utilizada en los ejemplos fue agua desmineralizada.

SMA 1000P es un copolímero alternante de anhídrido maleico y estireno disponible a través de ATOFINA.

El compuesto AB es 5-aminobenzimidazolona de ACROS.

Joncryl™ 678 es un copolímero de estireno y ácido acrílico de JOHNSON POLYMER .

Raney Nickel™ es un catalizador de DEGUSSA.

WAKO V-601 es 2,2'-azobisisobutirato de dimetilo de Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

MSTY o dímero de alfa-metilestireno es 2,4-difenil-4-metil-1-penteno de Goi Chemical Co., Ltd.

AA es ácido acrílico de ACROS.

MAA es ácido metacrílico de ACROS.

BA es acrilato de butilo de ACROS.

EHA es acrilato de 2-etilhexilo de ACROS.

STY es estireno de ACROS.

Proxel™ Ultra 5 de AVECIA.

Glicerol de ACROS.

1,2-propanodiol de CALDIC CHEMIE NV.

Surfynol™ 104H de AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.

PY74 es la abreviatura utilizada para C.I. Pigment Yellow 74 para el cual se usó Hansa™ Brilliant Yellow 5GX 03 de Clariant.

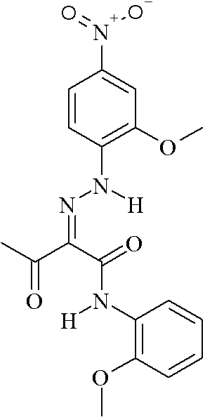
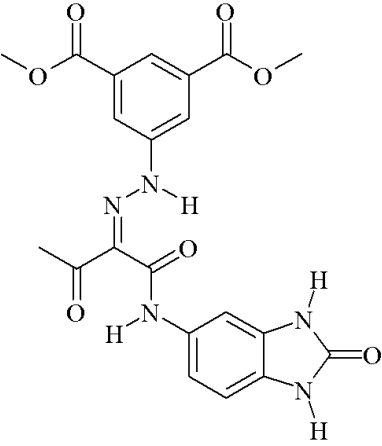
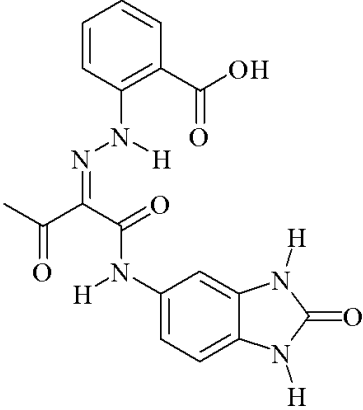
PY120 es la abreviatura utilizada para C.I. Pigment Yellow 120 para el cual se usó Novoperm™ Yellow H2G de Clariant.

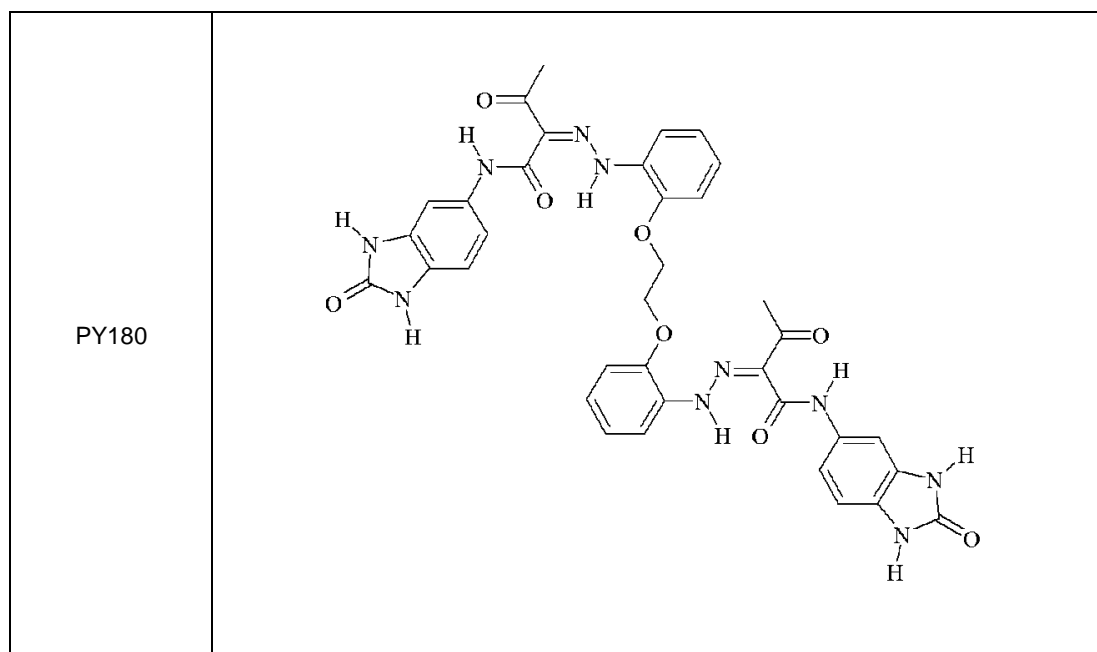
PY151 es la abreviatura utilizada para C.I. Pigment Yellow 151 para el cual se usó Hostaperm™ Yellow H4G de Clariant.

PY180 es la abreviatura utilizada para C.I. Pigment Yellow 180 para el cual se usó Toner™ Yellow HG de Clariant.

La estructura química de los pigmentos de color se lista en la Tabla 4.

Tabla 4

PY74	 <p>Chemical structure of PY74: A central pyrazole ring is substituted at the 4-position with a 3-methoxy-5-nitrophenyl group and at the 5-position with a 2-methoxyphenyl group. The pyrazole ring also has a methyl group at the 3-position and a carbonyl group at the 2-position.</p>
PY120	 <p>Chemical structure of PY120: A central pyrazole ring is substituted at the 4-position with a 1,3-dimethoxyphenyl group and at the 5-position with a 1H-imidazo[4,5-b]pyridin-2-yl group. The pyrazole ring also has a methyl group at the 3-position and a carbonyl group at the 2-position.</p>
PY151	 <p>Chemical structure of PY151: A central pyrazole ring is substituted at the 4-position with a 2-phenylacetic acid group and at the 5-position with a 1H-imidazo[4,5-b]pyridin-2-yl group. The pyrazole ring also has a methyl group at the 3-position and a carbonyl group at the 2-position.</p>



Métodos de medición

1. Medición del SSF

5

El factor de separación espectral (SSF) de la tinta se calculó usando los datos del espectro registrado de una solución de tinta y comparando la absorbancia máxima con la absorbancia a una longitud de onda de referencia. La longitud de onda de referencia depende del/de los pigmento(s) utilizado(s):

10

- si la tinta de color tiene una absorbancia máxima A_{max} de entre 400 y 500 nm, la absorbancia A_{ref} debe determinarse a una longitud de onda de referencia de 600 nm,
- si la tinta de color tiene una absorbancia máxima A_{max} de entre 500 y 600 nm, la absorbancia A_{ref} debe determinarse a una longitud de onda de referencia de 650 nm,
- si la tinta de color tiene una absorbancia máxima A_{max} de entre 600 y 700 nm, la absorbancia A_{ref} debe determinarse a una longitud de onda de referencia de 830 nm.

15

La absorbancia se determinó en transmisión utilizando un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV-2101 PC. La tinta se diluyó para obtener una concentración de pigmento del 0,002%. En caso de una tinta magenta, la tinta se diluyó para obtener una concentración de pigmento del 0,005%. Se realizó una medición espectrofotométrica del espectro de absorción UV-VIS-NIR de la tinta diluida en modo transmisión con un espectrofotómetro de doble haz usando los ajustes de la Tabla 5. Se emplearon células de cuarzo con una longitud de trayectoria de 10 mm y se seleccionó agua como blanco.

20

Tabla 5

25

Modo	Absorbancia
Intervalo de longitud de onda	240-900 nm
Anchura de la abertura	2,0 nm
Intervalo de barrido	1,0 nm
Velocidad de barrido	rápida (1.165 nm/min)
Detector	foto-multiplicador (UV-VIS)

Las tintas de inyección pigmentadas eficaces que presentan un espectro de absorción estrecho y una absorbancia máxima elevada tienen un valor de SSF de al menos 30.

30

2. Estabilidad de la dispersión

La estabilidad de la dispersión se evaluó comparando el SSF antes y tras un tratamiento térmico de una semana a 80°C.

Las tintas de inyección pigmentadas que presentan una buena estabilidad de dispersión tienen, tras el tratamiento térmico, un SSF aún superior a 30.

3. Análisis de polímero

5 A menos que se indique lo contrario, todos los polímeros fueron caracterizados con cromatografía de permeación en gel (GPC) y espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) usando los siguientes métodos. Se analizaron copolímeros aleatorios o de bloque con RMN disolviéndolos en un disolvente deuterizado. Para la ^1H -RMN, se disolvieron ± 20 mg de polímero en 0,8 ml de CDCl_3 o DMSO- d_6 o acetonitrilo- d_3 o D_2O (con o sin adición de NaOD). Se registraron los espectros en un instrumento Varian Inova de 400 MHz equipado con una sonda ID. Para la ^{13}C -RMN, se disolvieron ± 200 mg de polímero en 0,8 ml de CDCl_3 o DMSO- d_6 o acetonitrilo- d_3 o D_2O (con o sin adición de NaOD). Se registraron los espectros en un Varian Gemini2000 de 300 MHz equipado con una sonda SW.

15 Se determinaron los valores de M_n , M_w y polidispersidad (PD) usando cromatografía de permeación en gel. Para polímeros solubles en disolventes orgánicos, se usaron columnas del tipo "B PL-mixed" (Polymer Laboratories Ltd.) con THF+ácido acético al 5% como fase móvil usando poliestireno con pesos moleculares conocidos como patrones de calibración. Se disolvieron estos polímeros en la fase móvil a una concentración de 1 mg/ml. Para polímeros solubles en agua, se usaron combinaciones de columnas PL Aquagel OH-60, OH-50, OH-40 y/o OH-30 (Polymer Laboratories Ltd.) dependiendo de la región de peso molecular de los polímeros investigados. Como fase móvil, se emplearon mezclas de agua/metanol ajustadas a un pH de 9,2 con, por ejemplo, hidrógeno fosfato disódico, con o sin adición de sales neutras, por ejemplo, nitrato de sodio. Como patrones de calibración, se utilizaron ácidos poliácridílicos con pesos moleculares conocidos. Se disolvieron los polímeros en agua o en agua alcalinizada con hidróxido de amonio a una concentración de 1 mg/ml. Se usó la detección del índice de refracción.

25 A continuación se ofrece un ejemplo para ilustrar el cálculo de la composición media de un copolímero aleatorio (= estadístico) P(MAA- c -EHA). El M_n del copolímero fue determinado con GPC como de 5.000. El porcentaje molar de cada tipo de monómero por RMN fue determinado como de: un 45% molar de MAA y un 55% molar de EHA.

Cálculo:

30 $(0,45 \times M_{\text{MAA}}) + (0,55 \times M_{\text{EHA}}) = 140,09$
 $5000 / 140,09 =$ número total de unidades monoméricas de la cadena polimérica media = 36
 Número medio de unidades de MAA = $0,45 \times (5000/140,09) = 16$ unidades
 Número medio de unidades de EHA = $0,55 \times (5000/140,09) = 20$ unidades
 Por lo tanto, la composición media es P(MAA₁₆- c -EHA₂₀).

4. Tamaño de partícula

40 El tamaño de partícula de las partículas de pigmento en tinta de inyección pigmentada se determinó mediante espectroscopia de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm con un láser 4 mW HeNe sobre una muestra diluida de la tinta de inyección pigmentada. El analizador del tamaño de partícula usado fue un Malvern™ nano-S disponible a través de Goffin-Meyvis.

45 La muestra se preparó por adición de una gota de tinta a una cubeta que contenía 1,5 ml de agua y se mezcló hasta que se obtuvo una muestra homogénea. El tamaño de partícula medido es el valor medio de tres mediciones consecutivas, consistentes en 6 ensayos de 20 segundos. Para obtener buenas características de inyección de tinta (características de eyección y calidad de impresión) el tamaño de partícula medio de las partículas dispersadas debería ser preferiblemente inferior a 150 nm.

5. Cálculo del porcentaje de MW

50 El porcentaje de MW se calcula como la relación del peso molecular del grupo cromóforo pendiente con respecto al peso molecular del pigmento de color multiplicado por 100.

EJEMPLO 1

55 Este ejemplo ilustra que pueden dispersarse diferentes pigmentos para tintas de inyección usando el mismo dispersante polimérico que comprende uno o más grupos cromóforos pendientes similares a los pigmentos. La cadena principal polimérica del dispersante era un polímero alternante que es conocido por tener una pobra capacidad de dispersión.

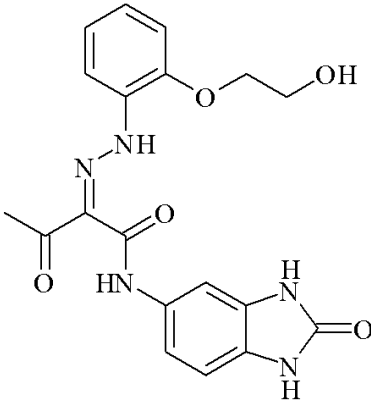
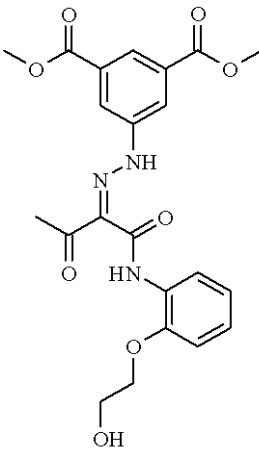
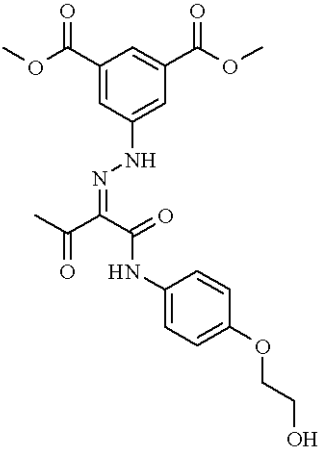
Dispersantes poliméricos DISP-1 a DISP-7

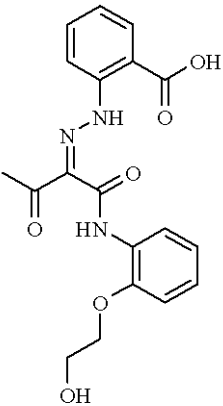
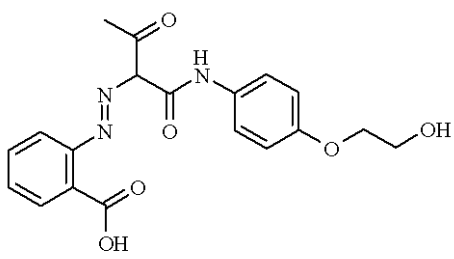
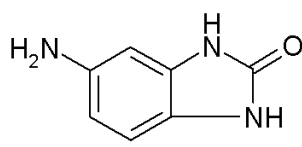
Se utilizó el polímero alternante SMA 1000P como dispersante polimérico DISP-1 para preparar las tintas de inyección comparativas.

65 Luego se utilizó DISP-1 para preparar copolímeros de estireno/ácido maleico modificados por los cromóforos MC-1, MC-3, MC-4, MC-5 y MC-6 y, para ejemplos comparativos, por el compuesto AB (5-aminobenzimidazolona) que no es un

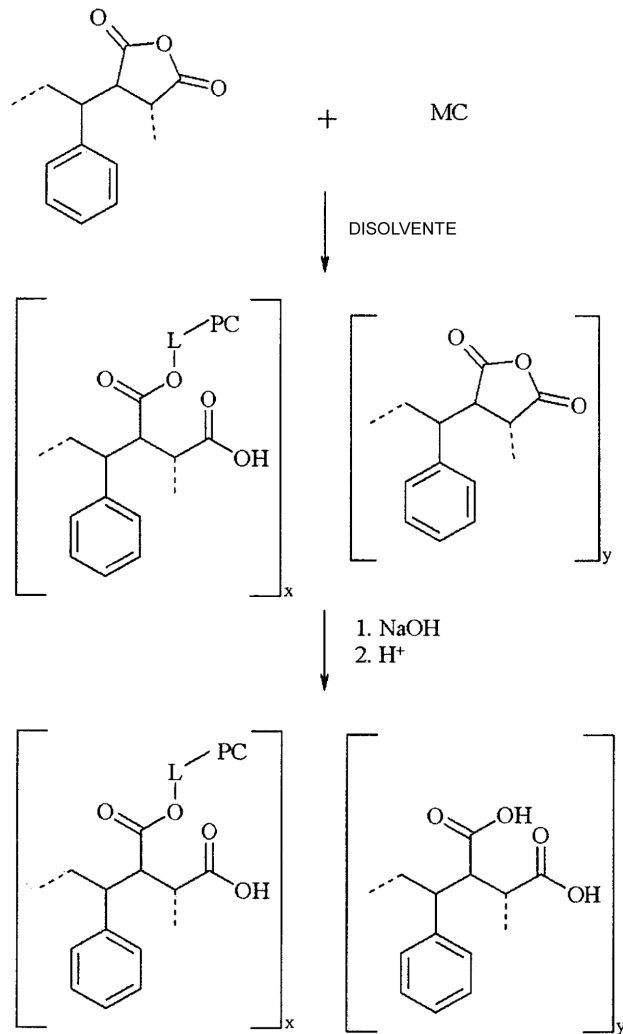
cromóforo.

Tabla 6

MC-1	 <p>Chemical structure of MC-1: A central 2-acetyl-3-oxo-1-phenylpropan-1-imine moiety is linked via its nitrogen atom to the 4-position of a benzimidazole ring. The 2-position of the benzimidazole ring is substituted with a 2-(2-hydroxyethoxy)phenyl group.</p>
MC-3	 <p>Chemical structure of MC-3: A central 2-acetyl-3-oxo-1-phenylpropan-1-imine moiety is linked via its nitrogen atom to the 4-position of a benzimidazole ring. The 2-position of the benzimidazole ring is substituted with a 3,5-dimethoxyphenyl group.</p>
MC-4	 <p>Chemical structure of MC-4: A central 2-acetyl-3-oxo-1-phenylpropan-1-imine moiety is linked via its nitrogen atom to the 4-position of a benzimidazole ring. The 2-position of the benzimidazole ring is substituted with a 4-(2-hydroxyethoxy)phenyl group.</p>

MC-5	
MC-6	
Compuesto AB	

La síntesis se basa en un estudio cinético de la monoesterificación de copolímeros de anhídrido maleico-estireno, presentado por HU, et al. en *"Monoesterification of styrene-maleic anhydride copolymers with alcohols in ethylbenzene : catalysis and kinetics"*, J. Polym. Sci., A, Polym. Chem. 1993, vol. 31, pág. 691-670, 1993, vol. 31, pág. 691-700. El esquema de síntesis general se representa por :



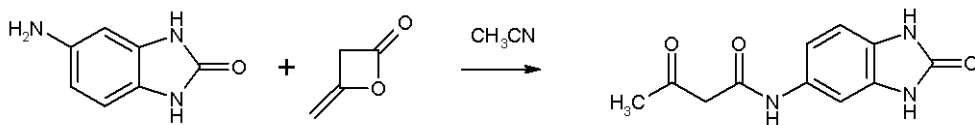
Cromóforo MC-1

5 A continuación se describe la síntesis del cromóforo MC-1.

Reacción de 5-aminobenzimidazolona con dicetena

Esquema de síntesis :

10



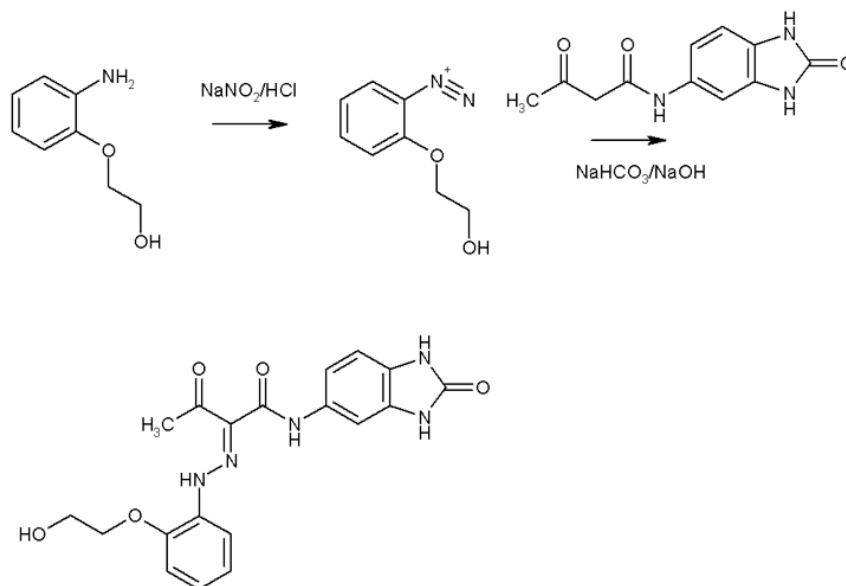
15

Se suspendieron 50 g (0,335 mol) de 5-aminobenzimidazolona en 600 ml de acetonitrilo. Se añadieron 31 g (0,368 mol) de dicetena y se calentó la mezcla de reacción hasta 100°C. Tras 2 horas, se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. Se aisló el producto intermedio precipitado por filtración y se lavó con acetonitrilo. Se resuspendió el producto intermedio crudo en acetonitrilo y se agitó durante 12 horas a temperatura ambiente. Se reaisló el producto intermedio por filtración, se lavó con acetonitrilo y se secó. Rendimiento : 92%.

20

Preparación del compuesto MC-1

Esquema de síntesis :



Se suspendieron 10 g (65,3 mmol) de 2-(2-hidroxietoxi)-anilina en 200 ml de agua y se añadieron 3,6 eq de HCl. Se enfrió la mezcla hasta 0°C. Se añadieron 5,85 g (84,87 mmol) de NaNO₂ con agitación mientras se mantenía la temperatura a entre 0° C y 5° C. Se agitó la solución durante 30 minutos a 0° C y se añadieron 1,95 g (19,5 mmol) de ácido sulfámico. Tras 10 minutos, se añadieron cuidadosamente 16,4 g (195 mmol) de NaHCO₃. A la solución de la sal de diazonio se añadieron 15,2 g (65,3 mmol) de la benzimidazolona acilada tal como se ha preparado en la etapa 1 en MeOH y 6,53 ml de NaOH al 29%. La reacción se dejó continuar durante 2 horas a temperatura ambiente. Se aisló el tinte amarillo por filtración y se lavó con metanol. Se resuspendió el tinte en MeOH, se agitó durante 12 horas, se aisló por filtración y se secó. Rendimiento : 94%.

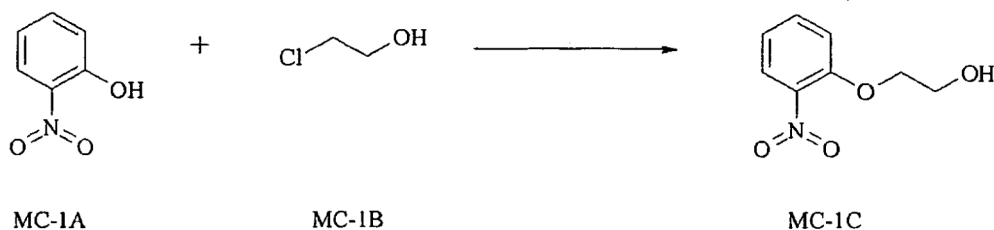
Cromóforo MC-3

A continuación se describe la síntesis del cromóforo MC-3.

Preparación del compuesto MC-1C

El recipiente usado para realizar esta reacción era un matraz de 3 bocas equipado con un agitador, un refrigerador y un embudo de goteo. A una solución de 13,9 g (0,1 mol) de 2-nitrofenol (compuesto MC-1A) en 100 ml de dimetilformamida se añadieron 31,8 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Se calentó la mezcla a una temperatura de aproximadamente 150-160°C y se añadieron gota a gota 16,1 g (0,2 mol) de 2-cloroetanol (compuesto MC-1B). Tras la adición del 2-cloroetanol, se mantuvo la temperatura a una temperatura de entre 150 y 160°C durante aproximadamente 7 horas. Se enfrió la carga mientras se agitaba y se filtraron las sales inorgánicas formadas. Se concentró el filtrado por evaporación a una temperatura de 40°C hasta formarse una mezcla de color rojo de aceite y sólido. Se disolvió entonces el aceite en cloruro de metileno y se filtraron las sales inorgánicas. Se evaporó el filtrado por segunda vez y se purificó el aceite amarillo formado por cromatografía preparativa en columna. El rendimiento del compuesto MC-1C fue del 79%.

Esquema de síntesis del compuesto MC-1C :



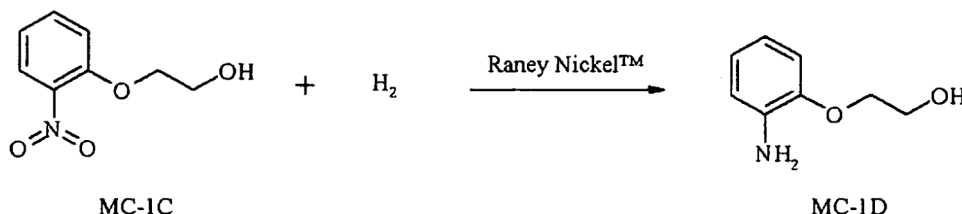
Preparación del compuesto MC-1D

Se preparó el compuesto MC-1D por reducción catalítica del compuesto MC-1C con hidrógeno.

Se llenó un reactor con 18,3 g (0,1 mol) del compuesto MC-1C en 100 ml de etanol y se añadió 1 ml de suspensión de

Raney Nickel™. Se ajustó el volumen de la mezcla a 150 ml con etanol y se llevó a cabo la reducción a una temperatura inicial de 35°C bajo una presión inicial de H₂ de 60 bares. Agitando el reactor, se inició la reacción exotérmica y la temperatura aumentó a aproximadamente 60°C. Tras la reducción se eliminó el Raney Nickel™ por filtración. Se evaporó el filtrado a una temperatura de 50°C hasta que apareció el producto cristalino blanco deseado MC-1D. El rendimiento del compuesto MC-1D fue del 95%.

Esquema de síntesis del compuesto MC-1D :



10

Preparación del cromóforo MC-3

Se mezclaron 6,9 g (45,2 mmol) del compuesto MC-1D con 40 ml de H₂O y 10 ml de metanol. Se añadieron entonces 4,5 g (54 mmol) del compuesto MC-1F y se agitó la mezcla durante 30 minutos. Esta es la mezcla A-MC-3.

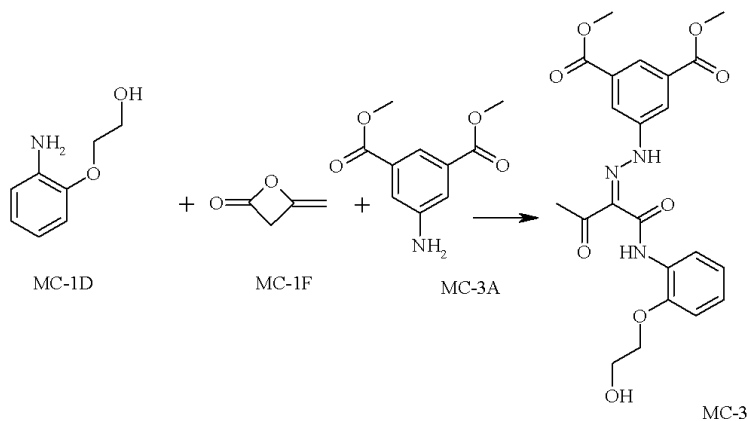
15

Se mezclaron 9,4 g (45,2 mmol) del compuesto MC-3A en 50 ml de H₂O + 50 ml de metanol. Se añadieron 16,2 g (162 mmol) de HCl concentrado. A continuación se enfrió la mezcla hasta una temperatura de aproximadamente 0 a 5°C. Se añadieron 4,05 g (58,8 mmol) de nitrito de sodio y se mantuvo la mezcla a una temperatura de entre 0 y 5°C. Después de 15 minutos, se neutralizó el exceso de nitrito añadiendo 1,36 g (13,6 mmol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 11,4 g (136 mmol) de carbonato de sodio. Se añadió la mezcla A-MC-3 y se agitó la mezcla durante 1 hora a una temperatura de entre 0 y 5°C. Se filtró el producto amarillo y se lavó con metanol. El rendimiento del cromóforo MC-3 fue del 72%.

20

Esquema de síntesis del cromóforo MC-3 :

25



Cromóforo MC-4

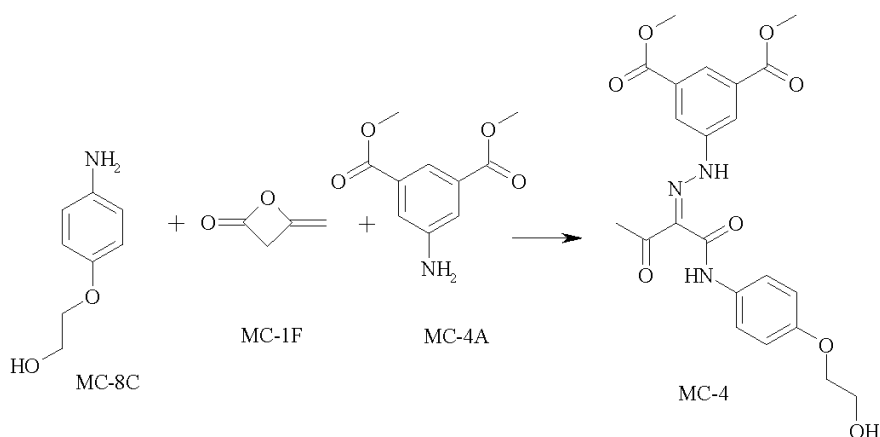
A continuación se describe la síntesis del cromóforo MC-4.

Se mezclaron 6,9 g (45,2 mmol) del compuesto MC-8C con 40 ml de H₂O y 10 ml de metanol. Se añadieron entonces 4,5 g (54 mmol) del compuesto MC-1F y se agitó la mezcla durante 30 minutos. Esta es la mezcla A-MC-4.

Se mezclaron 9,4 g (45,2 mmol) del compuesto MC-4A en 100 ml de H₂O + 50 ml de metanol. Se añadieron 16,2 g (162 mmol) de HCl concentrado. A continuación se enfrió la mezcla hasta una temperatura de aproximadamente 0 a 5°C. Se añadieron 4,05 g (58,8 mmol) de nitrito de sodio y se mantuvo la mezcla a una temperatura de entre 0 y 5°C. Después de 15 minutos, se neutralizó el exceso de nitrito añadiendo 1,36 g (13,6 mmol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 11,4 g (136 mmol) de carbonato de sodio. Se añadió la mezcla A-MC-4 y se agitó la mezcla durante 1 hora a una temperatura de entre 0 y 5°C. Se filtró el producto amarillo y se lavó con metanol. El rendimiento del cromóforo MC-4 fue del 87%.

40

Esquema de síntesis del cromóforo MC-4 :



Cromóforo MC-5

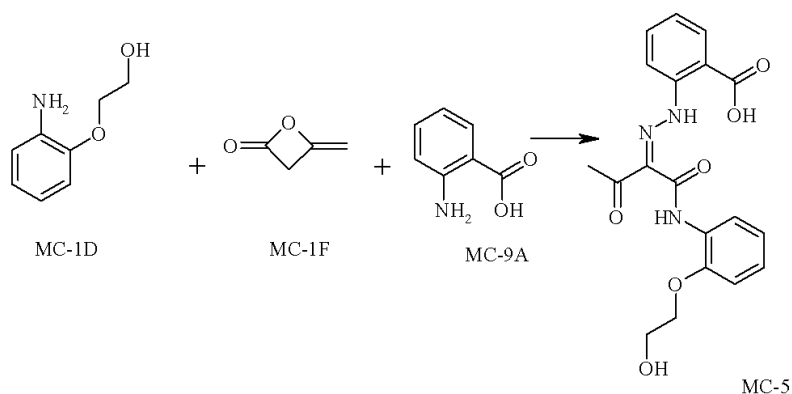
5 A continuación se describe la síntesis del cromóforo MC-5.

Se mezclaron 6,9 g (45,2 mmol) del compuesto MC-1D con 40 ml de H₂O y 10 ml de metanol. Se añadieron entonces 4,5 g (54 mmol) del compuesto MC-1F y se agitó la mezcla durante 30 minutos. Esta es la mezcla A-MC-5.

10 Se mezclaron 6,2 g (45,2 mmol) del compuesto MC-9A en 100 ml de H₂O. Se añadieron 16,2 g (162 mmol) de HCl concentrado. A continuación se enfrió la mezcla hasta una temperatura de aproximadamente 0 a 5°C. Se añadieron 4,05 g (58,8 mmol) de nitrito de sodio y se mantuvo la mezcla a una temperatura de entre 0 y 5°C. Después de 15 minutos, se neutralizó el exceso de nitrito añadiendo 1,36 g (13,6 mmol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 15,2 g (180 mmol) de carbonato de sodio. Se añadió la mezcla A-MC-5 y se agitó la mezcla durante 2 horas a una temperatura de entre 0 y 5°C. Se filtró el producto amarillo y se lavó con agua. Se agitó el producto en 300 ml de agua y 50 ml de ácido acético a 60°C. Tras enfriarse, se filtró el producto y se volvió a lavar con agua. El rendimiento del cromóforo MC-5 fue del 54%.

Esquema de síntesis del cromóforo MC-5 :

20



Cromóforo MC-6

A continuación se describe la síntesis del cromóforo MC-6.

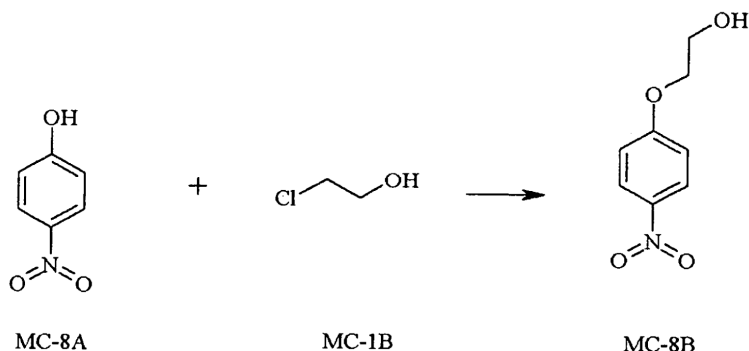
25

Preparación del compuesto MC-8B

El recipiente usado para llevar a cabo esta reacción era un matraz de 3 bocas equipado con un agitador, un refrigerador y un embudo de goteo. Se añadieron a una solución de 140 g (1 mol) de 3-nitrofenol (compuesto MC-8A) y 1,4 l de N-metilpirrolidona 190 ml de metilato de sodio al 30% (1,025 mol). Se destiló la mezcla a una temperatura de 100°C y 80 mbares de presión. Tras la destilación, se añadieron 87 ml (1,3 mol) de 2-cloroetanol (compuesto MC-1B) gota a gota. Después de la adición del 2-cloroetanol, se calentó la mezcla hasta una temperatura de aproximadamente 120°C durante 3 horas. Se vertió la mezcla de reacción en 6 l de agua con 85 ml de HCl conc. Se filtró el producto. El rendimiento del compuesto MC-8B fue del 27%.

30

Esquema de síntesis del compuesto MC-8B :



5

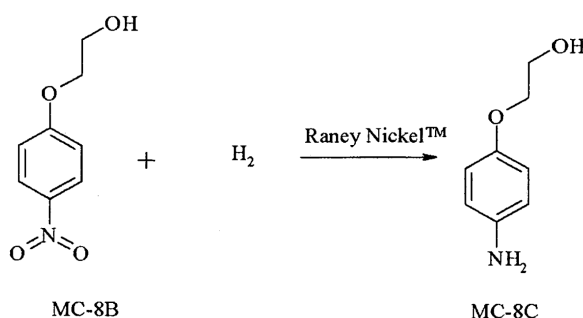
Preparación del compuesto MC-8C

Se preparó el compuesto MC-8C por reducción catalítica del compuesto MC-8B con hidrógeno.

10 Se llenó un reactor con 101 g (0,55 mol) del compuesto MC-8B en 700 ml de etanol y se añadieron 11 ml de suspensión de Raney Nickel™. Se llevó a cabo la reducción a una temperatura inicial de 75°C bajo una presión inicial de H₂ de 46 bares. Tras la reducción, se mezcló la carga durante 1 hora y se eliminó el Raney Nickel™ por filtración. Se evaporó el filtrado a una temperatura de 50°C hasta que apareció el producto cristalino blanco deseado MC-8C. El rendimiento del compuesto MC-8C fue del 95%.

15

Esquema de síntesis del compuesto MC-8C :

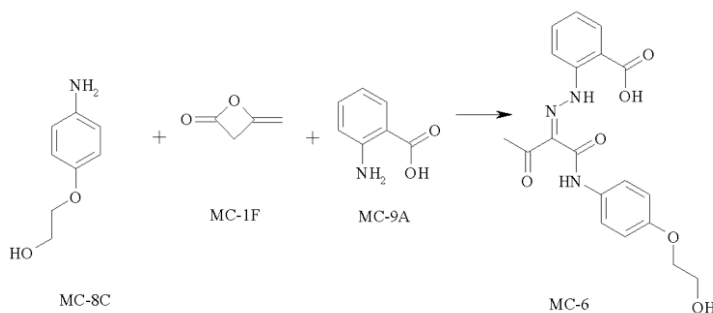


20 Preparación del cromóforo MC-6

Se mezclaron 6,9 g (45,2 mmol) del compuesto MC-8C con 40 ml de H₂O y 10 ml de metanol. A continuación, se añadieron 4,5 g (54 mmol) del compuesto MC-1F y se agitó la mezcla durante 30 minutos. Esta es la mezcla A-MC-6.

25 Se añadieron 6,2 g (45,2 mmol) del compuesto MC-9A a una mezcla de 50 ml de H₂O y 50 ml de metanol. Se añadieron 16,2 g (162 mmol) de HCl concentrado. A continuación se enfrió la solución hasta una temperatura de aproximadamente 0 a 5°C. Se añadieron 4,05 g (58,8 mmol) de nitrito de sodio y se mantuvo la mezcla a una temperatura de entre 0 y 5°C. Después de 15 minutos, se neutralizó el exceso de nitrito añadiendo 1,36 g (13,6 mmol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 15,2 g (180 mmol) de carbonato de sodio. Se añadió la mezcla A-MC-6 y se agitó la mezcla durante 1 hora a una temperatura de entre 0 y 5°C. Se volvió a agitar la reacción durante 1 hora a una temperatura de 20°C. Se filtró el producto amarillo y se lavó con agua. Se agitó el producto en 300 ml de agua y 50 ml de ácido acético a 60°C. Tras enfriarse, se filtró el producto y se volvió a lavar con agua. El rendimiento del cromóforo MC-6 fue del 94%.

30



Síntesis del dispersante polimérico DISP-2

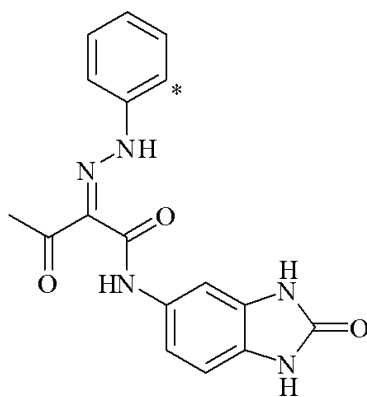
- 5 El dispersante polimérico DISP-2 se preparó modificando el dispersante polimérico DISP-1 (= copolímero alternante SMA 1000P) con el compuesto AB.

Preparación de DISP-2

- 10 Se disolvieron 10,2 g de DISP-1 en 10 ml de dimetilacetamida. Se añadieron 0,4 g de 5-aminobenzimidazolona y 0,3 g de diisopropiletilamina. Se calentó la mezcla de reacción hasta 76°C y se dejó continuar la reacción durante 2 horas. Se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta 35°C y se añadieron 60 ml de 1 N NaOH. El polímero se precipitó de la mezcla. Se añadieron 130 ml de agua para disolver el polímero. Se añadieron 60 ml de 1 N HCl con el fin de precipitar el polímero. Se aisló el polímero por filtración y se redisolvió en 60 ml de 1 N NaOH y 20 ml de agua. La solución se
- 15 añadió a 50°C a 60 ml de 1 N HCl. Se agitó la mezcla a 50°C durante 1 hora. Tras enfriarse hasta temperatura ambiente, se aisló el polímero por filtración, se lavó y se secó. Rendimiento : 73%.

Síntesis del dispersante polimérico DISP-3

- 20 El dispersante polimérico DISP-3 se preparó modificando el dispersante polimérico DISP-1 con el cromóforo MC-1. Se unió el grupo cromóforo pendiente PC-1 resultante por C* a la cadena principal polimérica a través de un grupo de enlace L que contenía un enlace éster.



PC-1

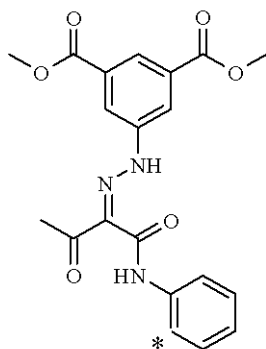
Preparación de DISP-3

- 25 Se disolvieron 2,0 g de DISP-1 en 12 ml de dimetilacetamida. Se añadieron 0,4 g del tinte preparado anteriormente y se calentó la mezcla hasta reflujo. Se sometió la mezcla de reacción a reflujo durante 12 horas. Tras enfriar hasta temperatura ambiente, se añadieron 20 ml de agua y se aisló el polímero precipitado por filtración. Se trató el polímero
- 30 con 100 ml de agua y se aisló por filtración. Se disolvió el polímero crudo en agua usando 1 N NaOH y se ajustó el valor de pH a 8. Se eliminaron todos los compuestos residuales de bajo peso molecular mediante cromatografía preparativa por exclusión de tamaño en una columna Sephadex G10 (disponible a través de Pharmacia). Se determinó el grado de sustitución mediante espectroscopia UV-VIS usando el tinte de bajo peso molecular como referencia. El grado de sustitución fue de 8,8%. Rendimiento : 13%.
- 35

Síntesis del dispersante polimérico DISP-4

El dispersante polimérico DISP-4 se preparó modificando el dispersante polimérico DISP-1 con el cromóforo MC-3. Se

unió el grupo cromóforo pendiente PC-3 resultante por C* a la cadena principal polimérica a través de un grupo de enlace L que contenía un enlace éster.



PC-3

5

Preparación de DISP-4

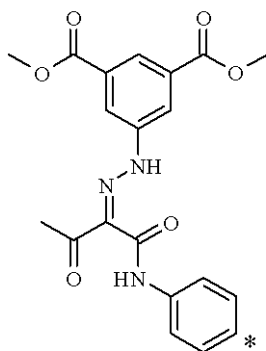
El copolímero de estireno/anhídrido maleico SMA 1000P se disolvió en DMA (dimetilacetamida) como disolvente. Luego se añadieron 5% en moles de MC-3, basado en las unidades de anhídrido en el polímero, y se dejó continuar la reacción durante 24 horas a temperatura ambiente. Después de 24 horas, se precipitó el polímero con metil t-butil éter, se aisló por filtración y se lavó varias veces con metil t-butil éter. El polímero aislado se suspendió en agua y el pH se ajustó a 10 usando 5N NaOH. La mezcla se removió hasta disolver el polímero. Una vez completamente disuelto, el pH se ajustó a 2 usando 6N HCl. El dispersante polimérico se precipitó del medio, se aisló por filtración y se secó. Se determinó el grado de sustitución mediante espectroscopia $^1\text{H-RMN}$ y se expresó como porcentaje de unidades de ácido maleico esterificado. El grado de sustitución de DISP-4 con el cromóforo MC-3 fue del 1%.

15

Síntesis del dispersante polimérico DISP-5

El dispersante polimérico DISP-5 se preparó modificando el dispersante polimérico DISP-1 con el cromóforo MC-4. Se unió el grupo cromóforo pendiente PC-4 resultante por C* a la cadena principal polimérica a través de un grupo de enlace L que contenía un enlace éster.

20



PC-4

25

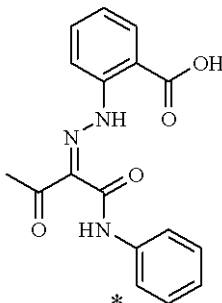
Preparación de DISP-5

El copolímero de estireno/anhídrido maleico SMA 1000P se disolvió en DMA (dimetilacetamida) como disolvente. Luego se añadieron 5% en moles de MC-4, basado en las unidades de anhídrido en el polímero, y se dejó continuar la reacción durante 24 horas a temperatura ambiente. Después de 24 horas, se precipitó el polímero con metil t-butil éter, se aisló por filtración y se lavó varias veces con metil t-butil éter. El polímero aislado se suspendió en agua y el pH se ajustó a 10 usando 5N NaOH. La mezcla se removió hasta disolver el polímero. Una vez completamente disuelto, el pH se ajustó a 2 usando 6N HCl. El dispersante polimérico se precipitó del medio, se aisló por filtración y se secó. Se determinó el grado de sustitución mediante espectroscopia $^1\text{H-RMN}$ y se expresó como porcentaje de unidades de ácido maleico esterificado. El grado de sustitución de DISP-5 con el cromóforo MC-4 fue del 2%.

35

Síntesis del dispersante polimérico DISP-6

Dispersante polimérico DISP-1 con el cromóforo MC-5. Se unió el grupo cromóforo pendiente PC-5 resultante por C* a la cadena principal polimérica a través de un grupo de enlace L que contenía un enlace éster.



5

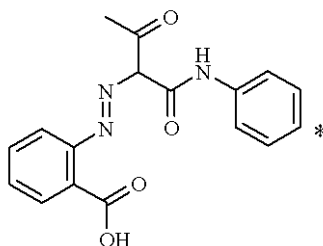
PC-5

Preparación de DISP-6

10 El copolímero de estireno/anhídrido maleico SMA 1000P se disolvió en una mezcla (1/1) de DMA (dimetilacetamida) y MEK como disolvente. Luego se añadieron 5% en moles de MC-5, basado en las unidades de anhídrido en el polímero, y se dejó continuar la reacción durante 24 horas a temperatura ambiente. Después de 24 horas, se precipitó el polímero con metil t-butil éter, se aisló por filtración y se lavó varias veces con metil t-butil éter. El polímero aislado se suspendió en agua y el pH se ajustó a 10 usando 5N NaOH. La mezcla se removió hasta disolver el polímero. Una vez
15 completamente disuelto, el pH se ajustó a 2 usando 6N HCl. El dispersante polimérico se precipitó del medio, se aisló por filtración y se secó. Se determinó el grado de sustitución mediante espectroscopia ¹H-RMN y se expresó como porcentaje de unidades de ácido maleico esterificado. El grado de sustitución de DISP-6 con el cromóforo MC-5 fue del 2%.

20 Síntesis del dispersante polimérico DISP-7

Dispersante polimérico DISP-1 con el cromóforo MC-6. Se unió el grupo cromóforo pendiente PC-6 resultante por C* a la cadena principal polimérica a través de un grupo de enlace L que contenía un enlace éster.



25

PC-6

Preparación de DISP-7

30 El copolímero de estireno/anhídrido maleico SMA 1000P se disolvió en una mezcla (1/1) de DMA (dimetilacetamida) y MEK como disolvente. Luego se añadieron 5% en moles de MC-6, basado en las unidades de anhídrido en el polímero, y se dejó continuar la reacción durante 24 horas a temperatura ambiente. Después de 24 horas, se precipitó el polímero con metil t-butil éter, se aisló por filtración y se lavó varias veces con metil t-butil éter. El polímero aislado se suspendió en agua y el pH se ajustó a 10 usando 5N NaOH. La mezcla se removió hasta disolver el polímero. Una vez
35 completamente disuelto, el pH se ajustó a 2 usando 6N HCl. El dispersante polimérico se precipitó del medio, se aisló por filtración y se secó. Se determinó el grado de sustitución mediante espectroscopia ¹H-RMN y se expresó como porcentaje de unidades de ácido maleico esterificado. El grado de sustitución de DISP-7 con el cromóforo MC-6 fue del 2%.

Preparación de la tinta de inyección

40

Todas las tintas de inyección se prepararon del mismo modo para obtener una composición como se describe en la

Tabla 7, excepto por la utilización de diferentes pigmentos y dispersantes

Tabla 7

Componente	% en peso
Pigmento	4,00
Dispersante	2,40
1,2-propanodiol	21,00
Glicerol	7,00
Proxel™ Ultra 5	0,80
Surfynol™ 104H	0,09
Agua	64,71

5

Se preparó una composición de tinta mezclando el pigmento, el dispersante y aproximadamente la mitad del agua mediante un *dissolver* (aparato de dispersión a alta velocidad) y, posteriormente, tratando esta mezcla mediante un procedimiento de molino de rodillo cargado con perlas de óxido de zirconio estabilizado con itrio de 0,4 mm de diámetro ("medio de triturado de zirconia con alta resistencia al desgaste" de TOSOH Co.). Se llenó un matraz de polietileno de 60 ml hasta la mitad de su volumen con perlas de trituración y 20 g de la mezcla. Se cerró el matraz con una tapa y se colocó en el molino de rodillo durante tres días. La velocidad se ajustó a 150 rpm. Tras la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro. Bajo agitación, se añadieron el tensioactivo Surfynol™ 104H y el biocida Proxel™ Ultra 5, el glicerol, el 1,2-propanodiol y el resto de la cantidad de agua. Se agitó la mezcla durante 10 minutos y se filtró. La filtración se realizó en dos etapas. Primero, se filtra la mezcla de tinta usando una jeringa (de Plastipak) con una cápsula de filtro desechable de microfibra con un diámetro de poro de 1 µm (microfibra GF/B de Whatman Inc.). A continuación, se repite el mismo procedimiento sobre el filtrado. Tras la segunda filtración, la tinta está lista para su evaluación.

10

15

20

Utilizando el método anterior, se prepararon las tintas de inyección comparativas COMP-1 a COMP-5 y las tintas de inyección de la presente invención INV-1 a INV-8 según la Tabla 8.

Tabla 8

Tinta de inyección	Dispersante polimérico	Cadena principal polimérica	Grupo cromóforo	Pigmento de color
COMP-1	DISP-1	alternante	ninguno	PY120
COMP-2	DISP-1	alternante	ninguno	PY180
COMP-3	DISP-1	alternante	ninguno	PY151
COMP-4	DISP-2	alternante	compuesto AB	PY120
COMP-5	DISP-2	alternante	compuesto AB	PY180
INV-1	DISP-3	alternante	PC-1	PY120
INV-2	DISP-3	alternante	PC-1	PY180
INV-3	DISP-4	alternante	PC-3	PY120
INV-4	DISP-5	alternante	PC-4	PY120
INV-5	DISP-6	alternante	PC-5	PY151
INV-6	DISP-6	alternante	PC-5	PY151
INV-7	DISP-7	alternante	PC-6	PY151
INV-8	DISP-7	alternante	PC-6	PY151

25 Resultados y evaluación

Se determinó el factor de separación espectral (SSF) para cada muestra directamente tras su preparación. En la Tabla 9 se recogen los resultados, junto con los valores calculados para el % Mw.

Tabla 9

Tinta de inyección	Grupo cromóforo	Pigmento de color	%MW	SSF
COMP-1	ninguno	PY120	0	29
COMP-2	ninguno	PY180	0	6
COMP-3	ninguno	PY151	0	13
COMP-4	compuesto AB	PY120	33%	8
COMP-5	compuesto AB	PY180	20%	10
INV-1	PC-1	PY120	74%	98
INV-2	PC-1	PY180	46%	300
INV-3	PC-3	PY120	88%	123
INV-4	PC-4	PY120	88%	123
INV-5	PC-5	PY151	85%	110
INV-6	PC-5	PY151	85%	254
INV-7	PC-6	PY151	85%	74
INV-8	PC-6	PY151	85%	192

5 De la Tabla 9 se desprende claramente que, aunque se utilizó un polímero alternante como la cadena principal polimérica para el dispersante, los pigmentos se dispersaron con una alta calidad de dispersión en las tintas de inyección pigmentadas de la presente invención INV-1 a INV-8. Todos los valores SSF de las tintas de inyección amarillas de la presente invención INV-1 a INV-8 fueron superiores a 30 y, por lo tanto, dichas tintas pueden utilizarse para componer conjuntos de tintas de inyección que ofrecen una amplia gama de colores. Las tintas de inyección pigmentadas de la presente invención INV-1 y INV-2 ilustran que puede utilizarse el mismo dispersante polimérico con un grupo cromóforo pendiente para diferentes pigmentos.

EJEMPLO 2

15 Este ejemplo ilustra la estabilidad térmica mejorada de tintas de inyección usando un dispersante polimérico según la presente invención para un copolímero estadístico como cadena principal polimérica. También se muestra que pueden obtenerse los dispersantes poliméricos mediante síntesis simple.

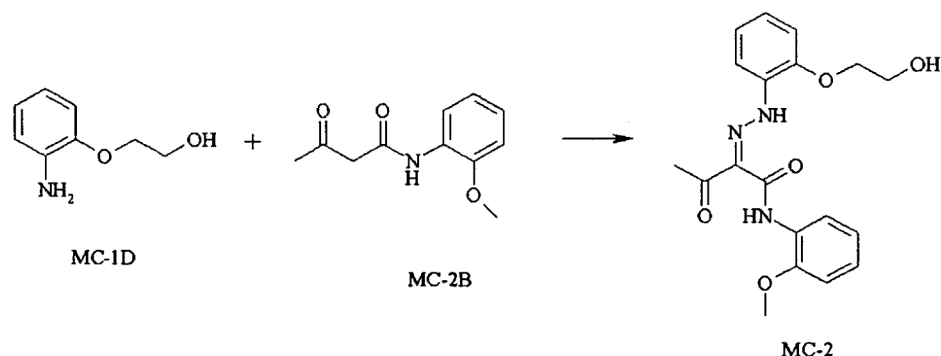
Cromóforo MC-2

20 Se realizó la formación del cromóforo MC-2 por diazotización del compuesto MC-1D y copulación posterior en el compuesto MC-2B.

Preparación del cromóforo MC-2

25 Se añadieron 29,98 ml (0,36 mol) de ácido clorhídrico concentrado a una suspensión de 15,3 g (0,1 mol) del compuesto MC-1D en 300 ml de agua. Se enfrió esta mezcla a una temperatura de aproximadamente 0-5°C y se añadieron 8,97 g (0,13 mol) de nitrito de sodio. Se mantuvo la sal de diazonio a una temperatura de entre 0 y 5°C. Después de 15 minutos, se neutralizó el exceso de nitrito añadiendo 3,0 g (0,03 mol) de ácido sulfámico y se obtuvo un pH de 7 añadiendo 25,2 g (0,3 mol) de carbonato de sodio. Mientras se preparaba la sal de diazonio, se disolvieron 20,7 g (0,1 mol) de MC-2B de ACROS en una mezcla de 500 ml de metanol y 10,0 ml (0,1 mol) de una solución al 29% de hidróxido de sodio. Se añadió esta solución gota a gota a la solución de sal de diazonio y se formó inmediatamente una suspensión amarilla. Se mantuvo la temperatura a entre 0 y 5°C durante aproximadamente 3 horas y se filtró el producto amarillo MC-2 y se lavó con metanol. El rendimiento del cromóforo MC-2 fue del 92%.

35 Esquema de síntesis del cromóforo MC-2 :

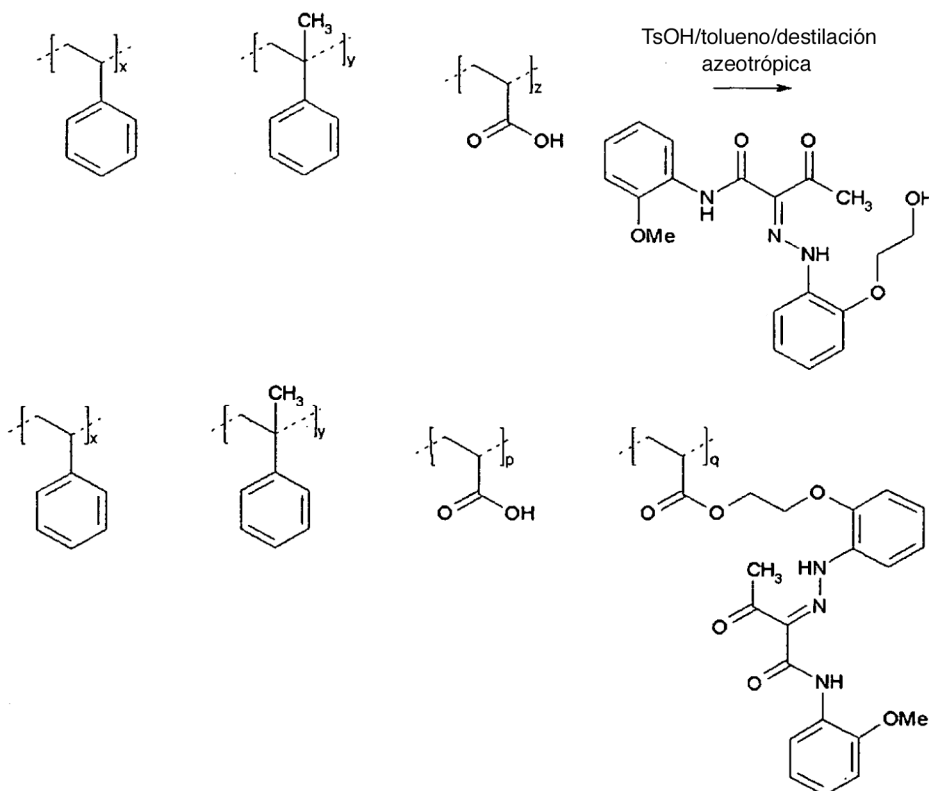


Dispersantes poliméricos DISP-8 y DISP-9

5 Los copolímeros de estireno y ácido acrílico se utilizan por varios fabricantes de tintas de inyección para preparar tintas de inyección que tienen una buena calidad de dispersión. En la presente invención se uso como dispersante polimérico DISP-8 en una tinta de inyección comparativa.

Síntesis del dispersante polimérico DISP-9

10 El dispersante polimérico DISP-9 se preparó modificando Joncryl™ 678 con el cromóforo MC-2 según el siguiente esquema de síntesis :



15 Se disolvieron 36,8 g de Joncryl™ 678 a 70°C en 500 ml de tolueno y 70 ml de dimetilacetamida. Se añadieron 5,2 g del cromóforo MC-2 y 2,7 g de ácido p-toluensulfónico monohidrato y se eliminó agua azeotrópicamente durante 10 horas. Se dejó enfriar la mezcla de reacción y se retiró el disolvente a presión reducida. Se trató el residuo con 250 ml de agua y se agitó hasta que se solidificó el polímero precipitado. Se aisló el polímero precipitado por filtración y se secó. Se volvió a disolver el polímero en una solución alcalina. El cromóforo MC-2 residual no disuelto se eliminó por filtración y se volvió a precipitar el dispersante polimérico DISP-9 por acidificación de la solución con 6N HCl.

20

Resultados analíticos de DISP-9 : GPC : Mn = 1.632, Mw = 6.675, PD = 4,09 (GPC en THF+5% ácido acético, calibrada frente a patrones de PS)

Dispersantes poliméricos DISP-10 y DISP-11

25

Se preparó un copolímero estadístico de AA y STY como dispersante polimérico DISP-10. Se preparó el dispersante polimérico DISP-11 modificando el dispersante polimérico DISP-10 con el cromóforo MC-2.

Síntesis del dispersante polimérico DISP-10

5

La síntesis se llevó a cabo en un matraz de 250 ml de fondo redondo y de tres bocas equipado con una unidad de refrigeración, un contador de burbujas en la parte superior y una barra agitadora. Se introdujeron 18,40 g del monómero AA, 26,60 g del monómero STY, 2,65 g del iniciador WAKO™ V601 y 2,72 g del agente de transferencia dímero de alfa-metilestireno en 99,64 g de isopropanol. La concentración total en % en peso de los monómeros fue de 30. Se desgasificó la mezcla de reacción por burbujeo de nitrógeno en la solución durante aproximadamente 30 minutos. El matraz se sumergió en un baño de aceite y se calentó hasta alcanzar una temperatura de 80 °C y la mezcla siguió reaccionando durante 20 horas. Tras la polimerización, se dejó enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente. El polímero se precipitó en 1,5 l de agua y se secó a vacío a 30 °C durante 24 horas para obtener 39,89 g de polvo blanco de DISP-10 (Rendimiento : 79,20%).

10

15

Resultados analíticos de DISP-10 : GPC : Mn = 4.425, Mw = 8.248, PD = 1,86 (GPC en THF+5% ácido acético, calibrada frente a patrones de PS)

RMN : la razón molar de AA/STY fue de 57/43. Como media DISP-10 contiene 29 unidades monoméricas AA y 22 unidades monoméricas STY.

20

Síntesis del dispersante polimérico DISP-11

El dispersante polimérico DISP-11 se preparó modificando el dispersante polimérico DISP-10 con el cromóforo MC-2.

25

La reacción se llevó a cabo en un matraz de fondo redondo y de tres bocas equipado con un agitador, un refrigerador y un contador de burbujas en la parte superior. Se introdujeron 4,25 g del copolímero p(AA-co-St) (DISP-10) en el matraz y se disolvieron en 20 ml de dimetilacetamida anhidra (DMA). Se hizo circular un ligero flujo de nitrógeno a través del matraz. Después de disolver DISP-10, se añadieron 2,18 g de 1,1'-carbonildiimidazol (CDI) y se observó el desprendimiento de CO₂. Se volvió a agitar la reacción a temperatura ambiente durante 1 hora, después de lo cual se añadieron 1 g del cromóforo MC-2 en combinación con 82,2 mg del catalizador dimetilaminopiridina (DMAP). Se agitó la mezcla heterogénea hasta obtener una solución clara. Luego se calentó la solución a 80°C durante 20 horas. Se enfrió la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente y se trató por adición lenta de 10 ml de una solución al 2% v/v de ácido acético/agua. A continuación se precipitó el polímero en 300 ml de agua, se filtró y se secó a vacío para obtener un polvo amarillo. El rendimiento de DISP-11 fue de 4,66 g.

30

35

Resultados analíticos de DISP-11 : GPC : Mn = 4.128, Mw = 7.027, PD = 1,70 (GPC en THF+5% ácido acético, calibrada frente a patrones de PS)

El grado de sustitución fue determinado por espectroscopia de ¹H-RMN y se expresó como el porcentaje de unidades monoméricas de AA. El grado de sustitución de DISP-11 con el cromóforo MC-2 fue del 11% en moles.

40

Dispersantes poliméricos DISP-12 a DISP-14

Se preparó un copolímero estadístico de MAA y EHA como dispersante polimérico DISP-12. Se preparó los dispersantes poliméricos DISP-13 y DISP-14 modificando el dispersante polimérico DISP-12 con el cromóforo MC-2.

45

Síntesis del dispersante polimérico DISP-12

La síntesis se llevó a cabo en un matraz de 1 l de fondo redondo y de tres bocas equipado con una unidad de refrigeración, un contador de burbujas en la parte superior y una barra agitadora. Se introdujeron 57,32 g del monómero MAA, 122,68 g del monómero EHA, 6,13 g del iniciador WAKO™ V601 y 6,29 g del agente de transferencia dímero de alfa-metilestireno (MSTY) en 407,57 g de isopropanol. La concentración total en % en peso de los monómeros fue de 30. Se desgasificó la mezcla de reacción por burbujeo de nitrógeno en la solución durante aproximadamente 30 minutos. El matraz se sumergió en un baño de aceite y se calentó hasta alcanzar una temperatura de 80 °C y la mezcla siguió reaccionando durante 20 horas. Tras la polimerización, se dejó enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente. El polímero se precipitó en 6 l de agua y luego se secó a vacío a 30 °C durante 24 horas para obtener 178,04 g de polvo blanco de DISP-12 (Rendimiento : 92,53%).

50

55

Resultados analíticos de DISP-12 : GPC : Mn = 4.959, Mw = 9.437, PD = 1,90 (GPC en THF+5% ácido acético, calibrada frente a patrones de PS)

RMN : la razón molar de MAA/EHA fue de 53/47. Como media DISP-12 contiene 22 unidades monoméricas MAA y 17 unidades monoméricas EHA.

60

Síntesis del dispersante polimérico DISP-13

La reacción se llevó a cabo en un matraz de fondo redondo y de tres bocas equipado con un agitador, un refrigerador y un contador de burbujas en la parte superior. Se introdujeron 4 g del copolímero p(MAA-co-EHA) (DISP-12) en el matraz y se disolvieron en 15 ml de dimetilacetamida anhidra (DMA). Se hizo circular un ligero flujo de nitrógeno a través del matraz. Después de disolver DISP-12, se añadieron 1,29 g de CDI y se observó el desprendimiento de CO₂. Se volvió a agitar la reacción a temperatura ambiente durante 1 hora, después de lo cual se añadieron 0,65 g del cromóforo MC-2

65

en combinación con 10 mg del catalizador DMAP. Se agitó la mezcla heterogénea hasta obtener una solución clara. Luego se calentó la solución a 80°C durante 20 horas. Se enfrió la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente y se trató por adición lenta de 10 ml de una solución al 2% v/v de ácido acético/agua. A continuación se precipitó el polímero en 200 ml de agua, se filtró, se volvió a disolver en una cantidad mínima de acetona, se volvió a precipitar en 200 ml de agua y finalmente se filtró y se secó a vacío para obtener un polvo amarillo de DISP-13. El rendimiento fue de 3,2 g.

Resultados analíticos de DISP-13 : GPC : Mn = 5.423, Mw = 10.020, PD = 1,85 (GPC en THF+5% ácido acético, calibrada frente a patrones de PS)

El grado de sustitución fue determinado por espectroscopia de $^1\text{H-RMN}$ y se expresó como el porcentaje de unidades monoméricas MAA. El grado de sustitución de DISP-13 con el cromóforo MC-2 fue del 6% en moles.

Síntesis del dispersante polimérico DISP-14

La reacción se llevó a cabo en un matraz de fondo redondo y de tres bocas equipado con un agitador, un refrigerador y un contador de burbujas en la parte superior. Se introdujeron 4 g del copolímero p(MAA-co-EHA) (DISP-12) en el matraz y se disolvieron en 23 ml de dimetilacetamida anhidra (DMA). Se hizo circular un ligero flujo de nitrógeno a través del matraz. Después de disolver DISP-12, se añadieron 2,88 g de CDI y se observó el desprendimiento de CO_2 . Se volvió a agitar la reacción a temperatura ambiente durante 1 hora, después de lo cual se añadieron 0,99 g del cromóforo MC-2 en combinación con 16 mg del catalizador DMAP. Se agitó la mezcla heterogénea hasta obtener una solución clara. Luego se calentó la solución a 80°C durante 20 horas. Se enfrió la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente y se trató por adición lenta de 10 ml de una solución al 2% v/v de ácido acético/agua. A continuación se precipitó el polímero en 200 ml de agua, se filtró, se volvió a disolver en una cantidad mínima de acetona, se volvió a precipitar en 200 ml de agua y finalmente se filtró y se secó a vacío para obtener un polvo amarillo de DISP-14.

El rendimiento fue de 3,5 g.

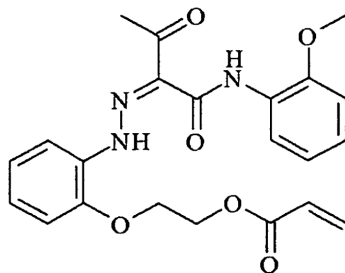
Resultados analíticos de DISP-14 : GPC : Mn = 6.724, Mw = 11.576, PD = 1,72 (GPC en THF+5% ácido acético, calibrada frente a patrones de PS)

El grado de sustitución fue determinado por espectroscopia de $^1\text{H-RMN}$ y se expresó como el porcentaje de unidades monoméricas MAA. El grado de sustitución de DISP-14 con el cromóforo MC-2 fue de 12% en moles.

Dispersantes poliméricos DISP-15 a DISP-17

Se prepararon los dispersantes poliméricos DISP-15 a DISP-17 copolimerizando un monómero MONC que ya contiene el grupo cromóforo PC-2.

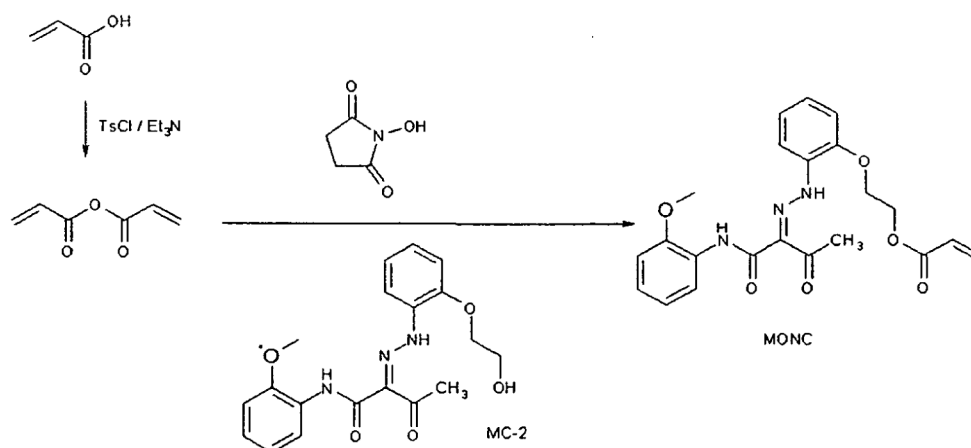
Síntesis del monómero MONC



MONC

Se enfrió acetato de etilo (480 ml) hasta 0°C. Se añadieron ácido acrílico (19,0 g, 0,264 mol) y 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (0,2 g, 0,00088 mol). Se añadió trietilamina (26,7 g, 0,264 mol) gota a gota mientras se mantenía la temperatura a entre -5°C y 0°C. Finalmente, se añadió cloruro de bencenosulfonilo (22,3 g, 0,126 mol) gota a gota. Se precipitó clorhidrato de trietilamina. Se dejó agitar a la mezcla de reacción durante 1 hora a 0°C, lo que dio lugar a la formación del anhídrido simétrico. Se añadieron a esta mezcla N-hidroxisuccinimida (0,7 g, 0,006 mol) y MC-2 (22,3 g, 0,06 mol) a 5°C. Se sometió la mezcla de reacción a reflujo (78°C) durante aproximadamente 17 horas. Se diluyó la mezcla de reacción con EtOAc (100 ml) y se extrajo con agua destilada (400 ml). Se separó la capa orgánica y se extrajo de nuevo con una mezcla de una solución acuosa de ácido clorhídrico y agua destilada (1/5). Finalmente, se lavó la capa orgánica con agua y se secó sobre MgSO_4 . Tras la evaporación del solvente, se suspendió el residuo en agua destilada y se agitó durante 45 minutos. La filtración dio un sólido amarillo.

Esquema de síntesis de MONC :



Síntesis del dispersante polimérico DISP-15

5 Se preparó el dispersante polimérico DISP-15 copolimerizando el monómero MONC con los monómeros MAA y EHA.

La síntesis se llevó a cabo en un matraz de 50 ml de fondo redondo y de tres bocas equipado con una unidad de refrigeración, un contador de burbujas en la parte superior y una barra agitadora. Se introdujeron 1,42 g del monómero MAA, 3,03 g del monómero EHA, 1,55 g del monómero MONC, 0,20 g del iniciador WAKO™ V601 y 0,21 g del agente de transferencia MSTY en 23,59 g de MEK. La concentración total en % en peso de los monómeros fue de 20. Se desgasificó la mezcla de reacción por burbujeo de nitrógeno en la solución durante aproximadamente 30 minutos. El matraz se sumergió en un baño de aceite y se calentó hasta alcanzar una temperatura de 80 °C y la mezcla siguió reaccionando durante 20 horas. Tras la polimerización, se dejó enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente. El polímero se precipitó en 250 ml de agua y luego se secó a vacío a 40 °C durante 24 horas para obtener 4,5 g de polvo amarillo de DISP-15 (Rendimiento : 70,2%).

15 Resultados analíticos de DISP-15 : GPC : $M_n = 3.893$, $M_w = 7.828$, $PD = 2,01$ (GPC en THF+5% ácido acético, calibrada frente a patrones de PS)

RMN : la razón molar de MAA/EHA/MONC fue de 46/46/8. Como media DISP-15 contenía 11 unidades monoméricas MAA, 11 unidades monoméricas EHA y 2 unidades monoméricas MONC.

20

Síntesis del dispersante polimérico DISP-16

Se preparó el dispersante polimérico DISP-16 copolimerizando el monómero MONC con los monómeros AA y BA.

25 La síntesis se llevó a cabo en un matraz de 50 ml de fondo redondo y de tres bocas equipado con una unidad de refrigeración, un contador de burbujas en la parte superior y una barra agitadora. Se introdujeron 1,47 g del monómero AA, 2,61 g del monómero BA, 1,93 g del monómero MONC, 0,20 g del iniciador WAKO™ V601 y 0,21 g del agente de transferencia MSTY en 23,59 g de MEK. La concentración total en % en peso de los monómeros fue de 20. Se desgasificó la mezcla de reacción por burbujeo de nitrógeno en la solución durante aproximadamente 30 minutos. El matraz se sumergió en un baño de aceite y se calentó hasta alcanzar una temperatura de 80 °C y la mezcla siguió reaccionando durante 20 horas. Tras la polimerización, se dejó enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente. El polímero se precipitó en 250 ml de agua y luego se secó a vacío a 40 °C durante 24 horas para obtener 3,32 g de polvo amarillo de DISP-16 (Rendimiento : 51,8%).

30 Resultados analíticos de DISP-16 : GPC : $M_n = 5.875$, $M_w = 10.853$, $PD = 1,85$ (GPC en THF+5% ácido acético, calibrada frente a patrones de PS)

35 RMN : la razón molar de AA/BA/MONC fue de 47/43/10. Como media DISP-16 contiene 21 unidades monoméricas AA, 19 unidades monoméricas BA y 4 unidades monoméricas MONC.

Síntesis del dispersante polimérico DISP-17

40 Se preparó el dispersante polimérico DISP-17 copolimerizando el monómero MONC con los monómeros AA y EHA.

La síntesis se llevó a cabo en un matraz de 50 ml de fondo redondo y de tres bocas equipado con una unidad de refrigeración, un contador de burbujas en la parte superior y una barra agitadora. Se introdujeron 1,23 g del monómero AA, 3,15 g del monómero EHA, 1,61 g del monómero MONC, 0,20 g del iniciador WAKO™ V601 y 0,21 g del agente de transferencia MSTY en 23,59 g de MEK. La concentración total en % en peso de los monómeros fue de 20. Se desgasificó la mezcla de reacción por burbujeo de nitrógeno en la solución durante aproximadamente 30 minutos. El matraz se sumergió en un baño de aceite y se calentó hasta alcanzar una temperatura de 80 °C y la mezcla siguió reaccionando durante 20 horas. Tras la polimerización, se dejó enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente. El polímero se precipitó en 250 ml de agua y luego se secó a vacío a 40 °C durante 24 horas para obtener 3,72 g de polvo amarillo de DISP-17 (Rendimiento : 58,03%).

50 Resultados analíticos de DISP-17 : GPC : $M_n = 4.922$, $M_w = 8.320$, $PD = 1,69$ (GPC en THF+5% ácido acético,

calibrada frente a patrones de PS)

RMN : la razón molar de AA/EHA/MONC fue de 47/43/10. Como media DISP-17 contenía 15 unidades monoméricas AA, 14 unidades monoméricas EHA y 3 unidades monoméricas MONC.

Preparación de tintas de inyección

5

Las tintas de inyección comparativas COMP-6 a COMP-9 y las tintas de inyección de la presente invención INV-9 a INV-15 se prepararon de la misma manera que en el EJEMPLO 1 usando los dispersantes poliméricos según la Tabla 10 en combinación con el pigmento C.I. Pigment Yellow 74.

10

Tabla 10

Tinta de inyección	Dispersante polimérico	Grupo cromóforo	Pigmento de color	%MW
COMP-6	DISP-8	ninguno	PY74	0
INV-9	DISP-9	PC-2	PY74	81
COMP-7	DISP-10	ninguno	PY74	0
INV-10	DISP-11	PC-2	PY74	81
COMP-8	DISP-12	ninguno	PY74	0
COMP-9	DISP-13	PC-2	PY74	81
INV-12	DISP-14	PC-2	PY74	81
INV-13	DISP-15	PC-2	PY74	81
INV-14	DISP-16	PC-2	PY74	81
INV-15	DISP-17	PC-2	PY74	81

Resultados y evaluación

15

Se determinó el factor de separación espectral (SSF) para cada muestra directamente tras su preparación y se volvió a determinar este valor tras un tratamiento térmico intensivo de 1 semana a 80°C. En la Tabla 11 se listan los resultados.

Tabla 11

Tinta de inyección	Grupo cromóforo	Pigmento de color	%MW	SSF	SSF 1 semana 80°C
COMP-6	ninguno	PY74	0	365	102
INV-9	PC-2	PY74	81	245	181
COMP-7	ninguno	PY74	0	298	96
INV-10	PC-2	PY74	81	306	442
COMP-8	ninguno	PY74	0	184	18
COMP-9	PC-2	PY74	81	256	159
INV-12	PC-2	PY74	81	213	296
INV-13	PC-2	PY74	81	74	78
INV-14	PC-2	PY74	81	302	291
INV-15	PC-2	PY74	81	32	55

20

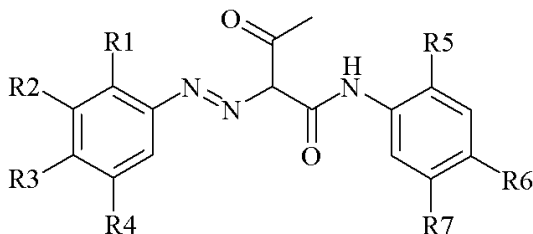
La Tabla 11 muestra claramente que las tintas de inyección pigmentadas de la presente invención INV-9 a INV-15 son capaces de dispersar el pigmento PY74 con alta calidad de dispersión y con una estabilidad de dispersión mejorada. La estabilidad térmica de la tinta de inyección comparativa COMP-6, en la cual se usó Joncryl™ 678, se mejoró modificando el dispersante polimérico comercialmente disponible con el cromóforo MC-2 tal y como se muestra en caso de la tinta de inyección de la presente invención INV-9, a la vez que se mantiene una excelente calidad de dispersión. Las tintas de inyección pigmentadas de la presente invención INV-13 a INV-15 ilustran que el método sencillo que consiste en copolimerizar un monómero que ya contiene un pequeño grupo cromóforo ofrece la ventaja de un diseño

25

bien controlado de dispersantes poliméricos para uno o más pigmentos para un medio de dispersión específico.

REIVINDICACIONES

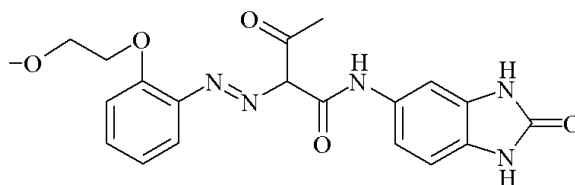
1. Dispersión de pigmento que comprende un pigmento de color que se representa por la Fórmula (I)



Fórmula (I)

5 en la que

R1 se selecciona del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, $-\text{CF}_3$, $-\text{COOH}$ y $-\text{COOCH}_3$ y



10 R2, R4 y R5 se seleccionan independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, $-\text{CF}_3$, $-\text{COOH}$ y $-\text{COOCH}_3$,

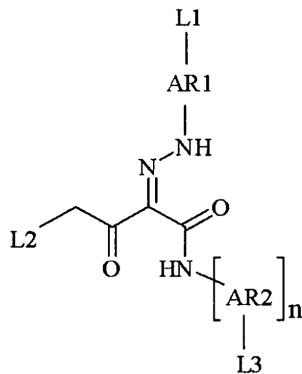
15 R3 se selecciona del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, $-\text{CF}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CONH}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CONH}_2$ y $-\text{CONH}_2$,

20 R6 y R7 se seleccionan independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, $-\text{CF}_3$, $-\text{COOH}$ y $-\text{COOCH}_3$, o R6 y R7 representan los átomos necesarios para formar un anillo de imidazolona,

25 y un dispersante polimérico que comprende más de un grupo cromóforo pendiente que está enlazado de manera covalente, a través de un grupo de enlace, a la cadena principal polimérica del dispersante polimérico y que tiene un peso molecular inferior a 95% del peso molecular del pigmento de color,

en el que el término "grupo cromóforo pendiente" hace referencia a un grupo cromóforo que aparece como un grupo lateral con respecto a la cadena principal polimérica y no como un grupo en la propia cadena principal polimérica o que aparece únicamente como un grupo final de la cadena principal polimérica, y

en el que el grupo cromóforo pendiente se representa por la Fórmula (II) :



Fórmula (II)

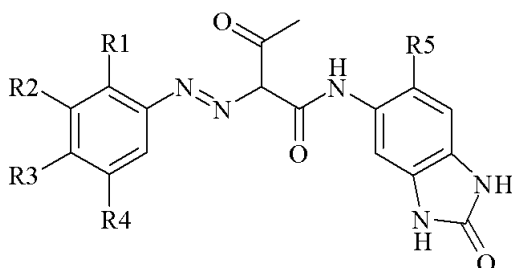
30 en la que

uno de L1, L2 o L3 es dicho grupo de enlace y se selecciona del grupo que consta de un grupo alifático, un grupo alifático sustituido, un grupo alifático insaturado y un grupo alifático insaturado sustituido,

L1, L2 y/o L3, en caso de no representar dicho grupo de enlace, se seleccionan independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo alcoxi, un grupo ácido carboxílico, un grupo éster, un grupo acilo, un grupo nitro y un átomo de halógeno, AR1 y AR2 representan un grupo aromático, y n representa el número entero 0 ó 1.

5

2. Dispersión de pigmento según la reivindicación 1, en la que dicho pigmento de color se representa por la Fórmula (I-A)



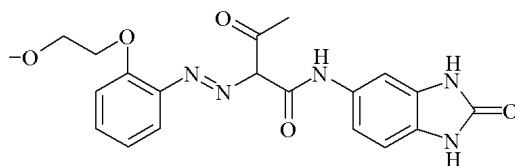
10

Fórmula (I-A)

en la que

R1 se selecciona del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, -CF₃, -COOH y -COOCH₃ y

15



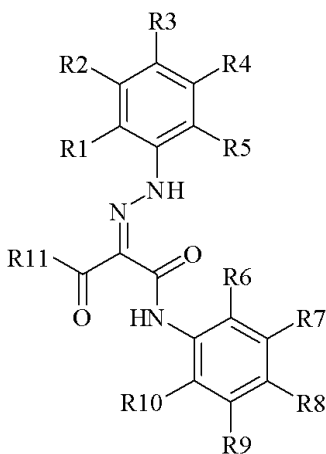
R2, R4 y R5 se seleccionan independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, -CF₃, -COOH y -COOCH₃,

R3 se selecciona del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo metoxi, un grupo etoxi, -CF₃, -COOH, -COOCH₃, -SO₂NH-C₆H₅, -CONH-C₆H₅, -CONH-C₆H₅-CONH₂ y -CONH₂.

20

3. Dispersión de pigmento según la reivindicación 1, en la que dicho grupo cromóforo pendiente se representa por la Fórmula (III) :

25



Fórmula (III)

en la que

uno de R1 a R11 es dicho grupo de enlace que forma un enlace covalente con la cadena principal polimérica, R1 a R11, en caso de no representar dicho grupo de enlace, se seleccionan independientemente del grupo que consta de un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alcoxi, un grupo alcohol, un grupo ácido carboxílico, un grupo éster, un grupo acilo, un grupo nitro y un átomo de halógeno, o R7 y R8 pueden formar conjuntamente un anillo heterocíclico.

5

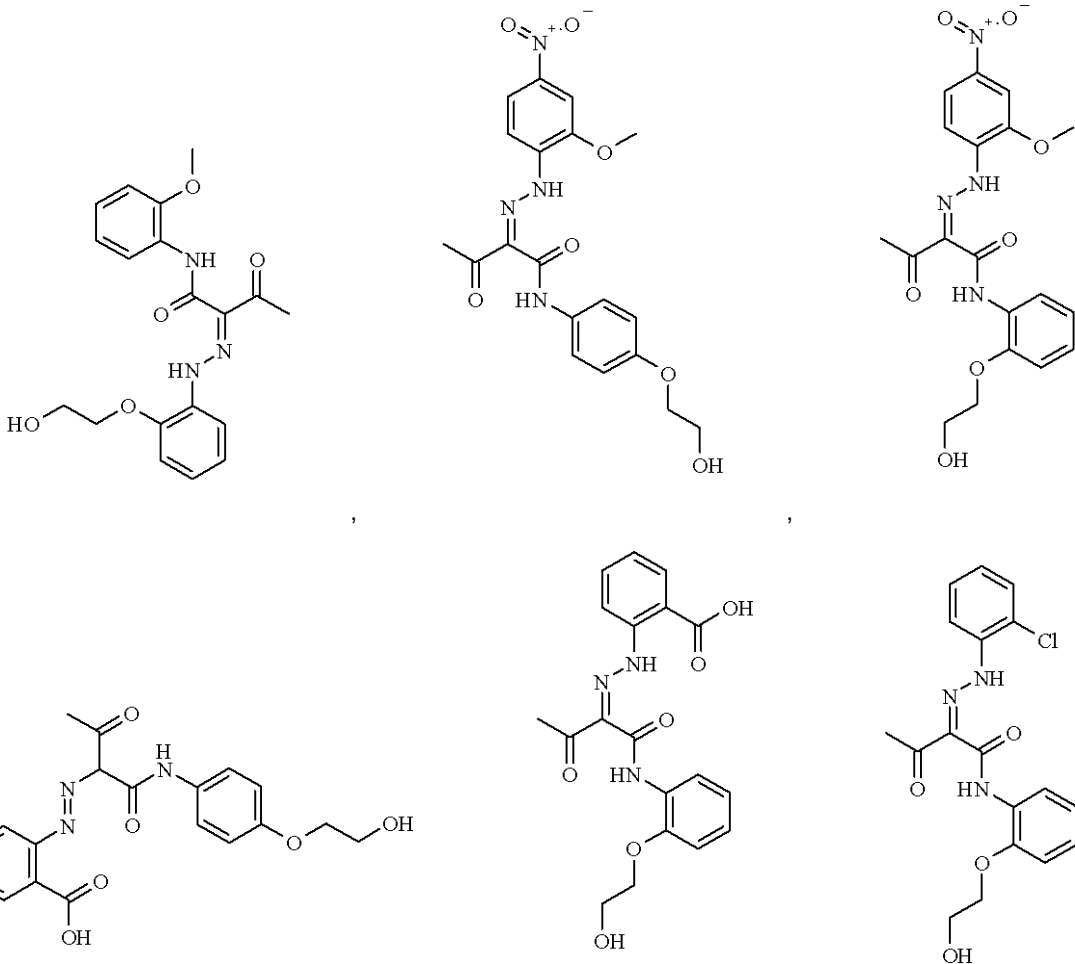
4. Dispersión de pigmento según la reivindicación 3, en la que dicho anillo heterocíclico formado por R7 y R8 es la imidazolona o la 2,3-dihidroxipirazina.

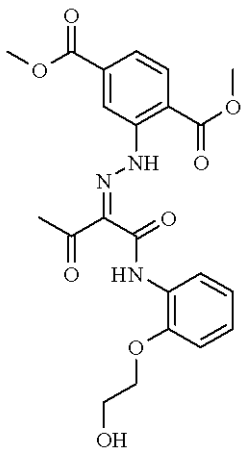
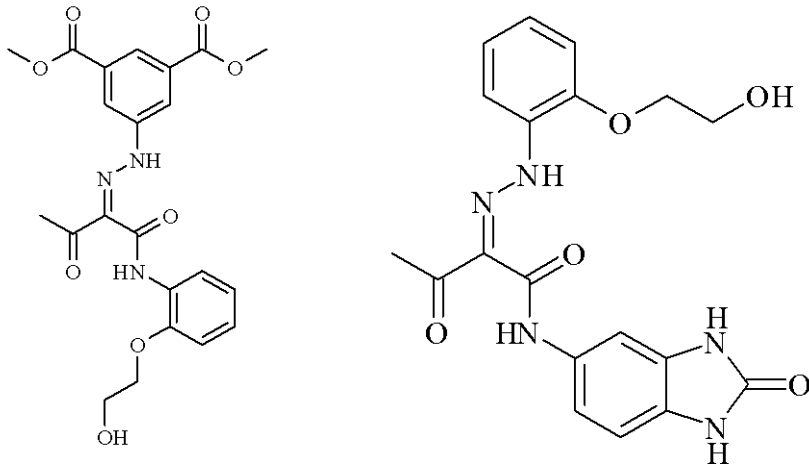
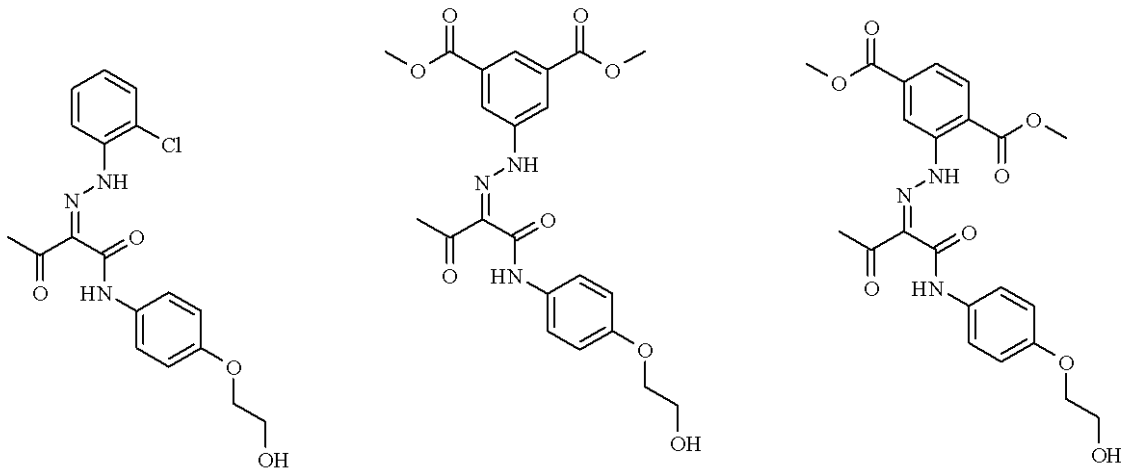
10

5. Dispersión de pigmento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dos, tres o más grupos cromóforos pendent se ubican muy cerca los unos de los otros en la cadena principal polimérica, entendiéndose por muy cerca menos de 50 unidades monoméricas entre dos grupos cromóforos pendent.

15

6. Dispersión de pigmento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicho grupo cromóforo pendiente representado por la Fórmula (III) que tiene un grupo de enlace sin reaccionar se selecciona del grupo que consta de :





- 5 7. Dispersión de pigmento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que dicho pigmento de color se selecciona del grupo que consta de C.I. Pigment Yellow 1, 2, 3, 5, 6, 49, 65, 73, 74, 75, 97, 98, 111, 116, 130, 151, 154, 175, 180, 181, 194 y 213, y de C.I. Pigment Orange 1, 36, 60, 62 y 72.
8. Dispersión de pigmento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que dicha cadena principal polimérica del dispersante polimérico es un homopolímero.

- 5
9. Dispersión de pigmento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que dicho grupo cromóforo pendiente está presente en un intervalo de 1 a 30% con respecto al número de unidades monoméricas del dispersante polimérico.
10. Dispersión de pigmento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que dicho dispersante polimérico tiene un peso molecular medio en número Mn de entre 500 y 30.000.
- 10
11. Dispersión de pigmento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que dicho dispersante polimérico tiene una dispersidad polimérica PDI inferior a 2.
12. Dispersión de pigmento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que dicha dispersión de pigmento es una tinta de inyección.
- 15
13. Método para preparar la dispersión de pigmento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 que comprende el paso de preparar dicho dispersante polimérico modificando un polímero con un cromóforo.
- 20
14. Método para preparar la dispersión de pigmento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 que comprende el paso de preparar dicho dispersante polimérico copolimerizando un monómero que ya contiene dicho grupo cromóforo pendiente.